

# THÈSE

présentée

A L'U.E.R A DOMINANTE RECHERCHE  
DE SCIENCES EXACTES ET NATURELLES  
DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT FERRAND II

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Marc PALMA

*Licencié ès-Sciences*

*Diplômé d'Etudes Supérieures*

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA VISCOSITE DES SYSTEMES TERNAIRES  
EAU - ELECTROLYTE - NONELECTROLYTE

Soutenue le 8 Décembre 1978 devant la Commission d'Examen

M. M.CHEMLA : Président  
MM. D.FEAKINS : Examineurs  
B.BRUN  
J.LEMAIRE  
D.BESSERRE  
J.P.MOREL





# THÈSE

présentée

A L'U.E.R A DOMINANTE RECHERCHE  
DE SCIENCES EXACTES ET NATURELLES  
DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT FERRAND II

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Marc PALMA

*Licencié ès-Sciences*

*Diplômé d'Etudes Supérieures*

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA VISCOSITE DES SYSTEMES TERNAIRES  
EAU - ELECTROLYTE - NONELECTROLYTE

Soutenue le 8 Décembre 1978 devant la Commission d'Examen

M. M.CHEMLA : Président

MM. D.FEAKINS : Examineurs

B.BRUN

J.LEMAIRE

D.BESSERRE

J.P.MOREL





## UNIVERSITE DE CLERMONT II

U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE : Monsieur CABANES Pierre

DIRECTEUR (Recherche) : Monsieur ROCHE Guy

### PROFESSEURS

|                           |                                          |
|---------------------------|------------------------------------------|
| Mr. LAPADU-HARGUES Pierre | Minéralogie                              |
| Mr. LUTZ Hubert           | Biologie Animale                         |
| Mr. RAOULT Gaston         | Optique Physique Atomique et Moléculaire |
| Mr. CHAMPAGNAT Paul       | Physiologie Végétale                     |
| Mr. DUPLESSIS-KERGOMARD   | Chimie Organique                         |
| Mme HENNEQUIN Françoise   | Mathématiques Pures                      |
| Mlle BERTHET Ginette      | Physique Electronique                    |
| Mr. LOISEAU Jean          | Biologie et Physiologie Végétales        |
| Mr. COMBE René            | Physique du Solide et Cristallographie   |
| Mr. DE PUYTORAC Pierre    | Zoologie                                 |
| Mme AVAN Madeleine        | Physique Nucléaire et Corpusculaire      |
| Mr. DELOST Paul           | Physiologie Animale                      |
| Mr. VIALARD André         | Chimie Physique                          |
| Mr. KOHLMULLER Robert     | Chimie Minérale                          |
| Mr. GUILLAUME Marcel      | Algèbre                                  |
| Mr. COMBE Jean            | Physique Nucléaire et Corpusculaire      |
| Mr. HENNEQUIN Paul-Louis  | Mathématiques Appliquées                 |
| Mr. VINCENT Pierre        | Volcanologie                             |
| Mr. VESSIERE Roger        | Chimie Organique                         |
| Mr. BAILLAUD Lucien       | Biologie et Physiologie Végétales        |
| Mr. JOYON Louis           | Biologie I.U.T. Clermont                 |
| Mr. PETERLONGO Jean-Marc  | Géologie                                 |
| Mr. ISABELLE Didier       | Physique Nucléaire et Corpusculaire      |
| Mr. SOULAGE René          | Géophysique                              |
| Mr. LEMAIRE Jacques       | Chimie Physique                          |
| Mr. ACCARY André          | Métallurgie C.U.S.T.                     |
| Mr. BADRIKIAN Albert      | Mathématiques Appliquées                 |
| Mr. MARTINET Pierre       | Chimie Organique                         |



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41548618\\_0004](https://archive.org/details/IA41548618_0004)



|                            |                                          |
|----------------------------|------------------------------------------|
| Mr. ACKERMANN Patrick      | Electronique Automatique C.U.S.T.        |
| Mr. COURDUROUX Jean-Claude | Biologie et Physiologie Végétales        |
| Mr. LARPENT Jean-Paul      | Microbiologie Appliquée C.U.S.T.         |
| Mr. THOMAS Jean            | Optique Physique Atomique et Moléculaire |
| Mr. LEVY Philippe          | Physique                                 |
| Mr. GRAIN Jean             | Zoologie et Biologie Cellulaire          |

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

|                           |                                        |
|---------------------------|----------------------------------------|
| Mlle DUCHER Suzanne       | Chimie Organique                       |
| Mr. BATHIER Marcel        | Physique du Solide et Cristallographie |
| Mr. CAPESTAN Michel       | Chimie Minérale                        |
| Mr. FALGAS Maurice        | Mathématiques Pures                    |
| Mr. MAISONNEUVE Jacques   | Géologie                               |
| Mr. ROCHE Jean            | Physique I.U.T. Clermont               |
| Mr. LENOIR Marcel         | Mathématiques Pures                    |
| Mr. PRORIOI Joseph        | Physique I.U.T. Montluçon              |
| Mr. ROCHE Guy             | Physique Nucléaire et Corpusculaire    |
| Mr. TEMPIER Paul          | Géologie                               |
| Mr. DUFAURE Jean-Pierre   | Cytophysiology                         |
| Mr. FANGUIN René          | Physique I.U.T. Clermont               |
| Mr. COUSSEINS Jean-Claude | Chimie Minérale                        |
| Mr. NIGOND Jacques        | Agronomie I.U.T. Clermont              |
| Mr. VELLE Georges         | Psychophysiology                       |
| Mr. CHADEYRAS Marcel      | Mathématiques Pures                    |
| Mr. MIGNOT Jean-Pierre    | Zoologie                               |
| Mr. DURAND Roger          | Biochimie C.U.S.T.                     |
| Mr. LE PHANH PHONG        | Mathématiques Pures                    |

#### MAITRES DE CONFERENCES

|                            |                                        |
|----------------------------|----------------------------------------|
| Mme BESSERRE Anne-Marie    | Mathématiques Pures                    |
| Mr. JEAN Claude            | Physiologie Comparée et Endocrinologie |
| Mr. FONDEVILLE Jean-Claude | Biologie et Physiologie Végétales      |
| Mr. BOILLAT Guy            | Mathématiques Pures                    |
| Mr. CADORET Robert         | Physique du Solide et Cristallographie |
| Mr. BESSERRE Daniel        | Spectroscopie C.U.S.T.                 |



|                           |                                           |
|---------------------------|-------------------------------------------|
| Mr. LHOMME Jean           | Chimie des Substances Naturelles C.U.S.T. |
| Mr. IMBAUD Jean-Pierre    | Physique Electronique                     |
| Mr. MERCIER Michel        | Physique I.U.T. Montluçon                 |
| Mr. AUSLENDER Alfred      | Mathématiques Appliquées                  |
| Mr. GRAMAIN Jean-Claude   | Chimie et Biochimie des Substances Nat.   |
| Mr. DUCATEAU Charles      | Mathématiques Appliquées I.U.T. Clermont  |
| Mr. HADDAD Labib          | Mathématiques Pures                       |
| Mr. IRIGARAY Jean-Léon    | Physique I.U.T. Clermont                  |
| Mr. BREGLIANO Jean-Claude | Génétique                                 |
| Mr. FONTAINE Jacques      | Génie Electrique C.U.S.T.                 |
| Mr. HUGON Lionel          | Physique I.U.T. Montluçon                 |
| Mr. KORNPROBST Jacques    | Géologie                                  |
| Mr. QUERROU Michel        | Physique Nucléaire et Corpusculaire       |
| Mr. SCHNEIDER Michel      | Informatique C.U.T.S.                     |
| Mr. YOUNES Antoine        | Biochimie I.U.T. Clermont                 |
| Mr. RODDIER Pierre        | Mathématiques Pures C.U.S.T.              |
| Mr. CHEVALIER Raymond     | Physique                                  |
| Mr. MOREL Jean-Pierre     | Chimie Physique                           |
| Mr. LEMAIRE Maurice       | Génie Civil C.U.S.T.                      |
| Mr. LECHER Pierre         | Biologie                                  |
| Mr. DUPONT André-Marcel   | Electronique                              |

#### MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

|                          |                       |
|--------------------------|-----------------------|
| Mr. COFFI-NKETSIA Barben | Mathématiques Pures   |
| Mr. MAISONNEUVE Georges  | Informatique C.U.S.T. |
| Mr. BRUNHES Jacques      | Zoologie              |

SECRETAIRE GENERALE DE L'UNIVERSITE    Mme CHOPART Marie-Louise





à mes parents,





" The best advice which comes from years of study of liquid mixtures is to use any model in so far it helps, but not to believe that any moderately simple model corresponds very closely to any real mixture ".

G. SCATCHARD, *Chem. Rev.*, 44, 7, 1949.



Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Etudes des Interactions Solutés-Solvants sous la direction de Monsieur J.P.MOREL, Maître de Conférences à l'Université de Clermont II.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici la très vive reconnaissance que j'éprouve à son égard de m'avoir accueilli et de m'avoir fait profiter sans réserve de ses nombreuses connaissances dans le domaine de la chimie-physique des solutions.

Monsieur le Professeur M.CHEMLA nous a fait l'honneur de s'intéresser à cette étude et d'accepter de présider le jury; nous l'en remercions très vivement.

Nous remercions également Monsieur le Professeur D.FEAKINS qui a eu la gentillesse d'accepter notre invitation, apportant ainsi la caution de sa compétence dans le domaine de la viscosité des solutions.

Monsieur le Professeur B.BRUN nous a fait le plaisir d'accepter de participer au jury. Qu'il trouve ici l'expression de toute notre gratitude.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur J.LEMAIRE et Monsieur D.BESSERRE, Maître de Conférences, qui ont eu l'amabilité d'examiner ce travail et de participer également au jury.

Enfin, qu'il me soit permis de remercier aussi Monsieur le Professeur J.E.DESNOYERS d'avoir accepté d'effectuer un rapport sur ce travail et pour les conseils qu'il nous a prodigué lors de ses visites dans notre laboratoire.

Je ne saurais oublier dans mes remerciements l'ensemble de mes camarades du Laboratoire des Interactions Solutés-Solvants, ainsi que mes collègues de la sous-unité de Chimie Générale et Organique, qui ont tout mis en oeuvre il y a cinq ans pour faciliter mon intégration au sein de l'Université de Clermont.





# TABLE DES MATIERES

|                                                                                              | <u>Pages</u> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| INTRODUCTION                                                                                 | 1            |
| CHAPITRE I                                                                                   |              |
| RAPPELS SUR L'HYDRATATION ET LA SOLVATATION<br>DES IONS ET DES NONELECTROLYTES               | 5            |
| 1. STRUCTURE DE L'EAU LIQUIDE                                                                | 5            |
| 2. HYDRATATION DES IONS                                                                      | 7            |
| 3. MELANGES HYDROORGANIQUES                                                                  | 11           |
| 3.1. Mélange eau <i>tert</i> -butanol                                                        | 11           |
| 3.2. Mélange eau-urée                                                                        | 12           |
| 4. ASPECT THERMODYNAMIQUE DE LA SOLVATATION                                                  | 13           |
| 4.1. Grandeurs à dilution infinie                                                            | 13           |
| 4.2. Grandeurs d'excès                                                                       | 15           |
| CHAPITRE II                                                                                  |              |
| INTRODUCTION A L'HYDRODYNAMIQUE DES FLUIDES<br>NEWTONIENS, VISCOSITE DYNAMIQUE DES SOLUTIONS | 17           |
| 1. RAPPELS ET DEFINITIONS                                                                    | 17           |
| 1.1. Notion de fluide parfait                                                                | 17           |
| 1.1.1. <i>Définition</i>                                                                     | 17           |
| 1.1.2. <i>Equation de continuité</i>                                                         | 17           |
| 1.1.3. <i>Equation d'EULER</i>                                                               | 18           |



|                                                                                                                          | <u>Pages</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 1.2. Fluides réels ou visqueux                                                                                           | 18           |
| 1.2.1. Régime laminaire. Fluide newtonien                                                                                | 18           |
| 1.2.2. Equations des fluides visqueux<br>dans le cas d'un écoulement lent                                                | 20           |
| 1.2.3. Application des équations de NAVIER-STOKES<br>à l'écoulement dans un tube cylindrique.<br>Loi de HAGEN-POISEUILLE | 22           |
| 1.3. Mesure de la viscosité des liquides<br>newtoniens. Viscosimètres à capillaire                                       | 24           |
| 2. VISCOSITE DES SOLUTIONS D'ELECTROLYTES FORTS                                                                          | 27           |
| 2.1. Loi limite de JONES-DOLE                                                                                            | 27           |
| 2.1.1. Signification physique du coefficient A                                                                           | 28           |
| 2.1.2. Le coefficient B                                                                                                  | 29           |
| 2.2. Extension de la loi de JONES-DOLE aux<br>milieux plus concentrés                                                    | 33           |
| 3. APPLICATION A L'ECOULEMENT VISQUEUX DE LA<br>THEORIE DES VITESSES ABSOLUES DE REACTION D'EYRING                       | 36           |
| 3.1. Expression de la viscosité absolue d'un<br>liquide pur                                                              | 36           |
| 3.2. Application : enthalpie libre d'activation<br>d'une solution binaire                                                | 39           |
| 3.3. Energie d'activation. Classification de<br>NIGHTINGALE                                                              | 41           |
| 4. VISCOSITE DES SOLUTIONS EN MILIEUX HYDROORGANIQUES                                                                    | 43           |
| <br>CHAPITRE III                                                                                                         |              |
| ETUDE DE LA VISCOSITE DE SYSTEMES TERNAIRES EAU-TBA-<br>ELECTROLYTE A L'AIDE DU FORMALISME DE JONES-DOLE                 | 48           |
| 1. SYSTEMES EAU-TBA-HALOGENURES ALCALINS                                                                                 | 48           |





|                                                                                       | <u>Pages</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 1,1. Coefficients B de viscosité des halogénures alcalins dans les mélanges eau-TBA   | 48           |
| 1,2. Variations de B avec l'entropie                                                  | 54           |
| 1,3. Corrélations $B = f(V)$                                                          | 65           |
| 1,3.1. <i>Cas de l'eau</i>                                                            | 65           |
| 1,3.2. <i>Cas des mélanges</i>                                                        | 70           |
| 2. ETUDE DE SYSTEMES TERNAIRES ENVISAGEE SOUS L'ANGLE DES INTERACTIONS SOLUTE-SOLVANT | 78           |
| 2,1. Coefficients B                                                                   | 78           |
| 2,2. Grandeurs d'activation                                                           | 85           |

## CHAPITRE IV

|                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ETUDE DE LA VISCOSITE DU SYSTEME TERNAIRE EAU-UREE-TBA                                             | 90  |
| 1. APPROCHE PAR LE FORMALISME DE JONES-DOLE                                                        | 90  |
| 1,1. Etude des systèmes complémentaires : urée dans eau-TBA, TBA dans eau-urée                     | 90  |
| 1,2. Relations $j^{+w}_{B_i} = f({}^w_{B_i} {}^w_{B_j})$                                           | 96  |
| 2. PROPOSITION D'UN NOUVEAU FORMALISME                                                             | 98  |
| 2,1. Expressions de la viscosité relative                                                          | 98  |
| 2,2. Détermination des coefficients du second ordre du système                                     | 102 |
| 2,2.1. $b_{11}$ et $b_{22}$                                                                        | 102 |
| 2,2.2. Détermination de $b_{12}$                                                                   | 102 |
| 2,3. Calcul de ${}^{2+w}_{B_1}$ et ${}^{1+w}_{B_2}$ à l'aide de la nouvelle expression de $\eta_r$ | 104 |



## CHAPITRE V

|                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| EXPRESSION DE LA VISCOSITE D'EXCES DES MELANGES<br>TERNAIRES EAU-ELECTROLYTE-NONELECTROLYTE<br>A L'AIDE DU NOUVEAU FORMALISME | 111 |
| 1. INTRODUCTION                                                                                                               | 111 |
| 2. PRESENTATION DU FORMALISME                                                                                                 | 113 |
| 3. COEFFICIENTS $b_{EE}$                                                                                                      | 115 |
| 4. $b_{EN}$                                                                                                                   | 118 |
| 5. CORRELATION ENTRE $b_{i,N}$ ET $S_{i,N}$                                                                                   | 126 |
| 6. EXPRESSION DE $^{W+N}B_E$ A L'AIDE DES COEFFICIENTS<br>DU NOUVEAU FORMALISME                                               | 128 |

## CHAPITRE VI

|                                                   |     |
|---------------------------------------------------|-----|
| APPAREILLAGE. TECHNIQUES EXPERIMENTALES           | 132 |
| 1. APPAREILLAGE                                   | 132 |
| 1.1. Présentation du montage                      | 132 |
| 1.2. Description d'un cycle automatique de mesure | 133 |
| 2. TECHNIQUE EXPERIMENTALE                        | 136 |
| 2.1. Réactifs utilisés                            | 136 |
| 2.2. Préparation des solutions                    | 137 |
| 2.3. Préparation de la verrerie                   | 137 |
| 2.4. Etalonnage du densimètre                     | 138 |
| 2.5. Précision sur $\eta_r$                       | 138 |





|                                                              | <u>Pages</u> |
|--------------------------------------------------------------|--------------|
| 4. METHODE DE DETERMINATION DES VOLUMES<br>PARTIELS MOLAIRES | 159          |
| CHAPITRE VIII                                                |              |
| RESULTATS EXPERIMENTAUX                                      | 161          |
| CONCLUSION                                                   | 180          |
| BIBLIOGRAPHIE                                                |              |



## I N T R O D U C T I O N

Le comportement des solutions d'électrolytes est généralement bien connu dans le cas idéal de la dilution infinie. Dans ce domaine où seules les interactions ion-solvant sont impliquées, la technique viscosimétrique permet, par l'intermédiaire du coefficient B de la loi de JONES-DOLE (<sup>1</sup>) d'obtenir des renseignements intéressants concernant ce type d'interaction. Aux très grandes dilutions, la théorie de DEBYE-HÜCKEL (<sup>2</sup>) rend compte des interactions coulombiennes à longue distance, dont la contribution à la viscosité relative des solutions a été calculée par FALKENHAGEN et VERNON (<sup>3</sup>). Si on se place maintenant dans la zone de concentration où les interactions à plus courte distance deviennent importantes, il n'existe pas de théorie générale qui puisse rendre compte des propriétés thermodynamiques et de transport, étant donné la diversité et la complexité du phénomène impliqué. Celles qui existent pour les propriétés particulières sont souvent compliquées et ne sont pas toujours vérifiées avec exactitude par les données expérimentales. Or, que l'on se place dans le domaine de l'électrochimie, de la biochimie ou de la chimie analytique, il semble que l'on porte un intérêt croissant à la connaissance du comportement des solutions dans la zone des moyennes et des fortes concentrations. En conséquence, des efforts d'investigation doivent être entrepris.

Les mesures doivent être, dans le domaine de la viscosité, nombreuses et précises. La technique étant d'une manière générale longue et fastidieuse, nous avons mis au point, dans la première étape de notre travail, un ensemble automatique qui nous a permis de réaliser une étude suffisamment complète.





Pour notre part, nous nous sommes particulièrement intéressé à l'étude de la viscosité des solutions d'électrolytes et de nonélectrolytes dans l'eau, puis dans les mélanges hydroorganiques, jusqu'à des concentrations en soluté de l'ordre de deux moles par litre. L'étude des systèmes ternaires pourra être envisagée de deux manières différentes.

En premier lieu, on peut reprendre les mesures de viscosité effectuées dans le cas des solutions aqueuses d'électrolytes en remplaçant l'eau par un solvant mixte hydroorganique dont on fera varier la composition. Cette méthode a déjà été utilisée, l'ion servant en fait, par l'intermédiaire de son coefficient  $B$  de viscosité, "d'indicateur" de la structure du mélange.

En second lieu, dans la mesure où l'on s'intéresse plus directement aux interactions soluté-soluté, l'approche utilisée par DESNOYERS et al. (<sup>4</sup>) en ce qui concerne l'étude des grandeurs thermodynamiques de transfert dans les mélanges eau-alcool *tert*-butylique est particulièrement intéressante et a été adaptée à l'étude viscosimétrique de systèmes semblables. La méthode consiste à étudier la grandeur de transfert du nonélectrolyte de l'eau aux solutions aqueuses d'électrolytes, puis la grandeur de transfert complémentaire : celle de l'électrolyte de l'eau aux mélanges eau-nonélectrolyte. Dans la mesure où la grandeur impliquée est dans une certaine zone identique à sa grandeur de transfert complémentaire, cela suppose que les interactions par paires sont essentiellement concernées à ces concentrations.

En dehors des rappels bibliographiques figurant dans les deux premiers chapitres, et de la description technique des méthodes expérimentales renvoyées à la fin de cet exposé, notre étude comporte trois parties distinctes.



La première est une étude viscosimétrique classique des halogénures alcalins et du bromure de tétrabutyl-ammonium dans les mélanges aqueux contenant jusqu'à 40 % en poids d'alcool *tert*-butylique. Différentes corrélations connues en solution aqueuse seront vérifiées dans ces différents mélanges; un calcul des contributions du soluté et du solvant à l'enthalpie libre d'activation de l'écoulement visqueux selon la théorie d'EYRING (<sup>5</sup>) permettra de discuter de l'apport éventuel de ces grandeurs.

Nous nous intéresserons ensuite à la viscosité d'un système ternaire comprenant deux nonélectrolytes (urée et alcool *tert*-butylique) dans l'eau. L'utilisation de l'approche de DESNOYERS indiquée plus haut nous permettra de proposer dans ce cas particulier un nouveau formalisme pour exprimer la viscosité du système jusqu'à des concentrations deux fois molaires environ.

Enfin, dans un dernier chapitre, ce formalisme sera appliqué aux systèmes ternaires comprenant un électrolyte et un nonélectrolyte dans l'eau.



# AVANT - PROPOS

Les mesures de viscosité et de densité relatives à ce travail ont été réalisées à la température de 25°C.

Par souci de simplification de l'écriture, l'alcool *tert*-butylique a été noté TBA, l'urée U et l'eau w.

L'indice en haut et à droite entre parenthèses indique l'échelle de concentration dans laquelle le coefficient a été défini. Par exemple :

$B^{(c)}$  représente le coefficient B de viscosité défini dans l'échelle molaire,

$B^{(m)}$  le même coefficient défini dans l'échelle molale.

L'indice en haut et à gauche définit le solvant. Exemple :

${}^wB_2$  représente le coefficient B du soluté 2 dans l'eau

${}^{w+2}B_1$  coefficient B du soluté 1 dans le mélange eau + cosolvant

${}^{w+1}m_2$  molalité du soluté 2 dans le mélange eau + cosolvant 1.

Les grandeurs de transfert d'un solvant à un autre sont notées de la façon suivante :

w → w + TBA représente le transfert de l'eau au mélange  
eau + alcool *tert*-butylique

Exemple :

$\Delta H_{(w \rightarrow w+TBA)}^{\ominus}(\text{NaCl})$  : enthalpie molaire de transfert de NaCl  
de l'eau aux mélanges eau-TBA

$\Delta B_{(w \rightarrow w+NaCl)}(\text{TBA})$  : coefficient B de transfert de TBA  
de l'eau aux mélanges eau-NaCl





# C H A P I T R E    I

## RAPPELS SUR L'HYDRATATION ET LA SOLVATATION DES IONS ET DES NONELECTROLYTES

### 1. STRUCTURE DE L'EAU LIQUIDE

Depuis près d'un siècle, un grand nombre d'auteurs se sont intéressés aux propriétés physiques de l'eau. Nous savons aujourd'hui que ces propriétés très particulières ont leur origine dans l'existence des liaisons hydrogènes. Ces attractions qui s'exercent entre les molécules d'eau sont dues à la forte électronégativité de l'atome d'oxygène qui entraîne un grand moment dipolaire, et à la petite taille de l'atome d'hydrogène. Par la suite, la longueur du dipôle est du même ordre de grandeur que la distance entre deux dipôles appartenant à deux molécules voisines. L'interaction qui se décompose en interactions dipolaires, quadrupolaires, et autres d'origine quantique atteint une énergie de quelques kcal/mol.

Les nombreux modèles qui ont été proposés pour expliquer la structure de l'eau peuvent être classés en deux grandes catégories :

(i) Modèle des mélanges. Le premier a été proposé par RÖNTGEN (<sup>6</sup>) afin d'expliquer les propriétés dites "anormales"



de l'eau connues à cette époque, la plus frappante étant la contraction de ce liquide à pression constante lorsque la température s'élève de 0 à 4°C. Selon cet auteur, l'eau serait un mélange de particules de glace microscopiques en équilibre avec des molécules d'eau liquide de densité plus grande. Nous savons depuis BERNAL et FOWLER (<sup>7</sup>) que les molécules de glace ont une structure élémentaire tétraédrique, la molécule de référence occupant le centre, et les quatre molécules voisines les sommets.

Un autre modèle de mélange qui a servi de prototype à des représentations plus quantitatives est celui de FRANK et WEN (<sup>8</sup>) qui ont proposé un édifice formé de plusieurs molécules d'eau liées par liaisons hydrogène. Ces liaisons ne représentent que cinq à six fois l'énergie thermique; il s'ensuit que la structure de l'eau est labile, c'est-à-dire se défait et se reforme continuellement (flickering cluster). Ce modèle se fonde sur la nature coopérative de la formation des liaisons hydrogène : la redistribution des charges après formation d'une liaison  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOH}$  dont la durée de vie est d'environ  $10^{-11}$  sec est telle que les autres atomes ont une tendance accrue à en former à leur tour. L'arrangement de ces agrégats séparés entre eux par une ou deux molécules d'eau libre y est tel que le nombre de liaisons hydrogène est 1, 2, 3 ou 4 (la plupart des molécules au sein de l'agrégat étant quatre fois liées). NEMETHY et SCHERAGA (<sup>9</sup>), sur la base de ce modèle, ont établi les fonctions de distribution en admettant qu'une molécule d'eau peut occuper cinq niveaux énergétiques correspondants à l'état libre (niveau 0), une fois liée, ... quatre fois liée (niveau 4). En prenant comme paramètres ajustables l'énergie  $E_H$  correspondant à la rupture d'une liaison hydrogène, et le volume libre, ces fonctions de distribution permettent de calculer la taille des différents agrégats, le nombre de molécules d'eau qu'ils contiennent et certaines grandeurs thermodynamiques.

(ii) Modèles continus. D'autres auteurs dont le chef de file est POPLE (<sup>10</sup>) considèrent que l'eau présente la structure



homogène d'un polymère tridimensionnel où chaque molécule est liée à ses voisines par une liaison hydrogène plus ou moins déformée par rapport à la liaison hydrogène idéale dont l'angle O-H ... O est égal à  $180^\circ$ . Cela signifie que les angles des liaisons hydrogène peuvent s'écarter de  $\pm 60^\circ$  par rapport à l'angle plat, et que la distance O-H ... O peut aussi s'éloigner de façon notable de la distance idéale (2,8 Å). Il s'ensuit qu'en moyenne chaque molécule d'eau liquide a exactement le même voisinage, le nombre de coordination étant compris entre 4 et 5. La mécanique statistique permet, sur la base de ce modèle, de calculer une fonction de distribution radiale  $g(r)$  pour les positions relatives des molécules, les résultats étant compatibles avec ceux qui ont été obtenus à partir des mesures de diffraction X.

RAHMAN et STILLINGER (<sup>11</sup>) ont utilisé récemment une méthode de dynamique moléculaire qui consiste à simuler le milieu aqueux sur quelques centaines de molécules et à écrire pour chacune d'elles l'équation du mouvement qui tient compte des interactions de toutes les molécules voisines; les résultats obtenus par ces auteurs semblent plutôt concorder avec le modèle proposé par POPLE, c'est-à-dire que les molécules auraient tendance à adopter une disposition tétraédrique avec une grande distribution des angles de liaison hydrogène et des distances intermoléculaires.

En résumé, aucun choix décisif ne peut être fait entre les modèles existants qui peuvent être considérés au mieux comme des outils de travail très approximatifs.

## 2. HYDRATATION DES IONS

L'étude des électrolytes en solution aqueuse a longtemps été abordée sous l'angle des interactions ioniques. L'exemple le plus typique est celui de l'équation de DEBYE-HÜCKEL (<sup>2</sup>) qui





donne le coefficient d'activité ionique moyen  $f_{\pm}$  en fonction de la concentration en considérant la distribution des ions et le potentiel électrique, l'eau intervenant comme un milieu continu de constante diélectrique donnée. L'intérêt que l'on porte au fait que l'ion en solution peut modifier fortement la structure du solvant est plus récent. Dans la mesure où l'on s'intéresse, comme nous le ferons au cours de ce travail, aux propriétés des ions à dilution infinie, on peut définir avec GURNEY (<sup>12</sup>) la notion de "co-sphère" qui représente la portion de solvant contenue à l'intérieur d'une sphère centrée autour de l'ion qui a été un tant soit peu modifiée par la présence de ce dernier. L'une des causes principales de l'interaction ion-solvant est l'effet du champ électrostatique de l'ion sur le dipôle de la molécule d'eau. Cette importance est due en partie au fait que les forces de type coulombiennes s'exercent non seulement sur les molécules d'eau qui entourent l'ion (hydratation primaire), mais également sur les plus éloignées (hydratation secondaire). En plus de ces interactions purement électriques, des mesures récentes semblent prouver que certains ions peuvent, comme les nonélectrolytes, changer la distribution globale des liaisons hydrogène de l'eau. Les interactions entre l'ion dissout et le solvant sont si complexes et si variées qu'il n'existe pas de définition générale du concept "solvatation" ou "hydratation". Traditionnellement, les adjectifs "hydraté" et "non hydraté" ont été utilisés pour définir l'intensité avec laquelle les molécules d'eau sont liées à l'ion, formant avec lui une véritable entité cinétique lorsqu'il se déplace au sein du liquide. Très souvent cependant, ils ont été utilisés pour traduire la modification de la structure de l'eau due à la présence de l'ion. On donne généralement au premier sens le nom d'hydratation périphérique ou hydrophile, et au second : hydratation apériphérique ou hydrophobe (<sup>13</sup>).

FRANK et WEN (<sup>8</sup>) ont proposé un modèle d'ion hydraté simple basé essentiellement sur les entropies molaires partielles des ions à dilution infinie, et qui est souvent adopté



comme hypothèse de travail dans le cas des hydratations de type hydrophile. Ce modèle permet de distinguer trois régions distinctes :

(a) une zone A à la surface de l'ion où le champ électrostatique à symétrie sphérique oriente les dipôles des molécules d'eau. Cette région plus structurée que l'eau normale présente surtout pour les petits cations une forte électrostriction.

(b) à une distance relativement éloignée de l'ion l'ordre tétraédrique de l'eau est supposé non perturbé (zone C).

(c) entre les zones A et C, une zone B où les molécules d'eau sont en compétition entre l'ordre tétraédrique de la zone C et la symétrie sphérique du champ coulombien de l'ion. Il s'ensuit une structure moins ordonnée que celle de l'eau libre. Selon la taille ou la nature de l'ion, les zones A et B présentent une importance relative variable :

- Si la zone A l'emporte sur B, la solution sera plus structurée que l'eau et l'ion sera dit "promoteur de structure".

- Inversement, si B l'emporte sur A, on dira que l'ion est "briseur de structure".

SAMOÏLOV (<sup>14</sup>) souligne que le concept "hydratation" ne doit pas être pris dans le sens littéral du terme qui implique qu'un ion possède, ou ne possède pas, de molécules d'eau fermement liées à sa surface. Il est préférable de considérer l'importance de la force de liaison ion-molécule d'eau par rapport à celle de la liaison entre deux molécules d'eau :

- Si la molécule d'eau est plus fortement liée à l'ion qu'à une molécule d'eau voisine, l'hydratation est dite positive au sens de SAMOÏLOV. Dans le cas inverse, l'hydratation est dite négative. L'étude des solutions aqueuses d'électrolytes forts est également compliquée par le fait que ces solutions contiennent au moins deux espèces ioniques en solution



et que les interactions entre l'eau et les anions d'une part, et l'eau et les cations d'autre part, diffèrent non seulement en importance mais aussi en mode. La séparation des contributions des différentes espèces ioniques en solution est souvent difficile; il semble cependant que les enthalpies et les enthalpies libres d'hydratation des anions soient nettement plus grandes en valeur absolue que celles des cations de même taille et même charge, tandis que les entropies sont supposées à l'inverse plus grandes pour les cations (<sup>15</sup>). Généralement on considère que les anions sont beaucoup moins hydratés que les cations (<sup>15</sup>), (<sup>16</sup>). Autour d'un cation la configuration qui présente l'énergie minimum est celle représentée par (a) où les deux liaisons O-H sont orientées vers l'extérieur, tandis que l'atome d'oxygène polarisé négativement est orienté vers l'ion.

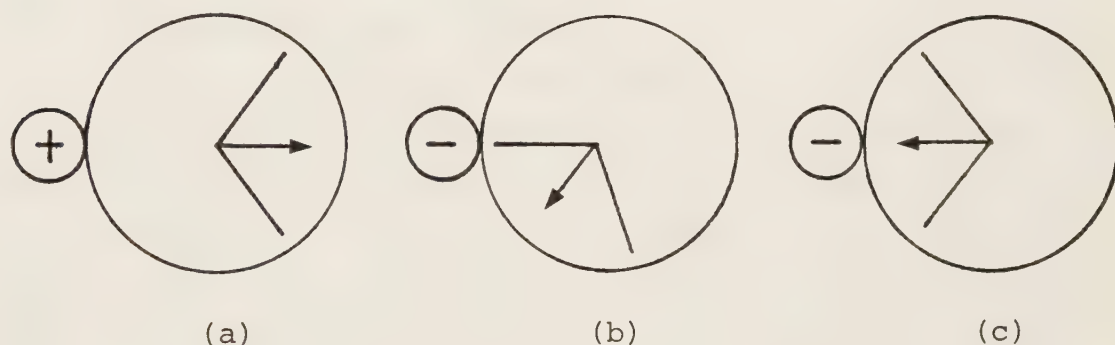


Fig. I

Autour d'un anion, BERNAL et FOWLER (<sup>7</sup>) suggèrent que l'une des liaisons O-H de la molécule d'eau s'orienterait perpendiculairement à la surface de l'anion, l'interaction étant de ce fait semblable à une liaison hydrogène (b). AZZAM (<sup>17</sup>) a proposé quant à lui le modèle (c) où le centre des charges positives de la molécule d'eau est très proche de la surface de l'ion entraînant ainsi une grande énergie





d'interaction. BUCKINGHAM (<sup>18</sup>) puis VASLOW (<sup>19</sup>), en faisant intervenir les interactions ion-quadrupôle, ont montré que l'angle formé par l'axe reliant les centres de gravité des charges positives et négatives et la liaison O-H pouvait prendre selon le cas des valeurs intermédiaires entre (b) et (c).

### 3. MELANGES HYDROORGANIKES

Au cours de ce travail, notre intérêt s'est porté plus particulièrement sur les mélanges eau-TBA dans la zone riche en eau et à un moindre degré aux mélanges eau-urée. Nous allons procéder à un examen rapide des connaissances actuelles sur la structure de ces mélanges.

#### 3. 1. MELANGE EAU-*TERT*-BUTANOL

Le *tert*-Butanol est comme tous les alcools un liquide associé par liaison hydrogène. Il est miscible à l'eau en toutes proportions avec dégagement de chaleur, et le terme entropique  $T\Delta S$  dont la valeur est négative est déterminant dans le mélange. Cette valeur négative ne peut s'expliquer que par le renforcement de la structure globale du mélange, et est incompatible avec une éventuelle destruction des liaisons hydrogène de l'eau au profit de liaisons plus solides avec l'oxygène de TBA. Les études de FRANK et WEN (<sup>8</sup>), puis de NEMETHY et SCHERAGA (<sup>20</sup>), ont montré que l'action sur l'eau de la partie hydrocarbonée des alcools était prépondérante vis-à-vis de celle des groupements polaires. D'après ces auteurs, le nombre moyen de liaisons hydrogène de l'eau située au voisinage des radicaux hydrophobes s'accroît de façon notoire. Un autre modèle qui est compatible avec le précédent est celui de ARNETT (<sup>21</sup>) qui propose que chaque molécule de TBA soit entourée d'une cage d'eau



aux faibles concentrations en alcool; à des concentrations plus fortes, le nombre des molécules d'eau devenant insuffisant, deux puis plusieurs molécules de TBA pénètrent dans le clathrate. ATKINSON (<sup>22</sup>) propose quant à lui une stoechiométrie de une mole de TBA pour 17 d'eau, identique à celle du clathrate eau-TBA existant à l'état solide. Des mesures récentes d'absorption ultrasonnique et de diffraction RAYLEIGH (<sup>23</sup>) ont permis de mettre en évidence deux types de clathrate :

- un clathrate AB composé de une molécule de TBA pour 25 d'eau,
- un clathrate C<sub>2</sub> composé de 4 molécules de TBA pour 50 d'eau.

### 3. 2. MELANGE EAU-UREE

Malgré les nombreuses études effectuées sur ce système, la nature des interactions entre l'urée et l'eau est encore mal connue. L'urée est généralement considéré comme un briseur de la structure aqueuse, mais dans certains cas il semble se comporter comme un promoteur. Les modèles qui tentent d'expliquer le comportement du mélange sont variés. L'effet briseur est tantôt expliqué par une association de l'urée avec l'eau (<sup>24</sup>) ou par un comportement identique à celui des gros ions briseurs (<sup>25</sup>). Un traitement sur la base de la mécanique statistique et du modèle des mélanges de l'eau a été proposé par FRANK et FRANKS (<sup>26</sup>): la dissolution de l'urée se ferait de façon préférentielle dans l'eau non liée, ce qui entraînerait un déplacement de l'équilibre eau liée - eau libre dans le sens d'une diminution de la structure de l'ensemble. D'autres enfin ont suggéré la formation d'agrégats mixtes entre l'eau et l'urée (<sup>27</sup>).



#### 4. ASPECT THERMODYNAMIQUE DE LA SOLVATATION

La connaissance des grandeurs thermodynamiques est très utile à l'étude de la solvation. Néanmoins, les informations qu'elles apportent concernent uniquement les propriétés macroscopiques du système, et l'accès au comportement microscopique exige une interprétation parfois hasardeuse de ces données.

##### 4. 1. GRANDEURS A DILUTION INFINIE

On peut supposer qu'à l'état infiniment dilué, qui sera choisi comme état de référence, les interactions soluté-soluté sont nulles; on accède ainsi aux interactions soluté-solvant. Par exemple, l'entropie molaire du soluté 2 dans le solvant 1 s'écrira  ${}^1\overline{S}_2^\ominus$  dans cet état standard ( $T = 298\text{ K}$  et  $P = 1\text{ atm}$ ). Dans la pratique, on obtient la différence d'entropie entre cet état de référence et un autre état initial que l'on définira. On parlera alors d'entropie de dissolution  $\Delta S_d^\ominus$ , l'état de référence initial étant le soluté à l'état pur, ou d'entropie de solvation  $\Delta S_s^\ominus$ , l'état initial étant un état gazeux hypothétique.

Si l'on veut maintenant se rendre compte de l'effet que produit un changement de solvant sur un soluté, on utilisera des grandeurs de transfert. En effet, si on passe du solvant 1 au solvant 1' :

$$\Delta S_{t(1 \rightarrow 1')}^\ominus = \Delta S_s^\ominus - \Delta S_s^{\ominus'} = \Delta S_d^\ominus - \Delta S_d^{\ominus'} = {}^1\overline{S}_2^\ominus - {}^{1'}\overline{S}_2^\ominus$$

Au laboratoire, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude des propriétés thermodynamiques de transfert des halogénures alcalins dans les mélanges eau-TBA riches en eau ( $^{28}$  à  $^{36}$ ). La Fig. I représente les variations

$$\overline{\Delta H}_{t(W \rightarrow W + TBA)}^0 \quad \text{et} \quad \overline{\Delta S}_{t(W \rightarrow W + TBA)}^0$$

de ces électrolytes en fonction de la fraction molaire en TBA.





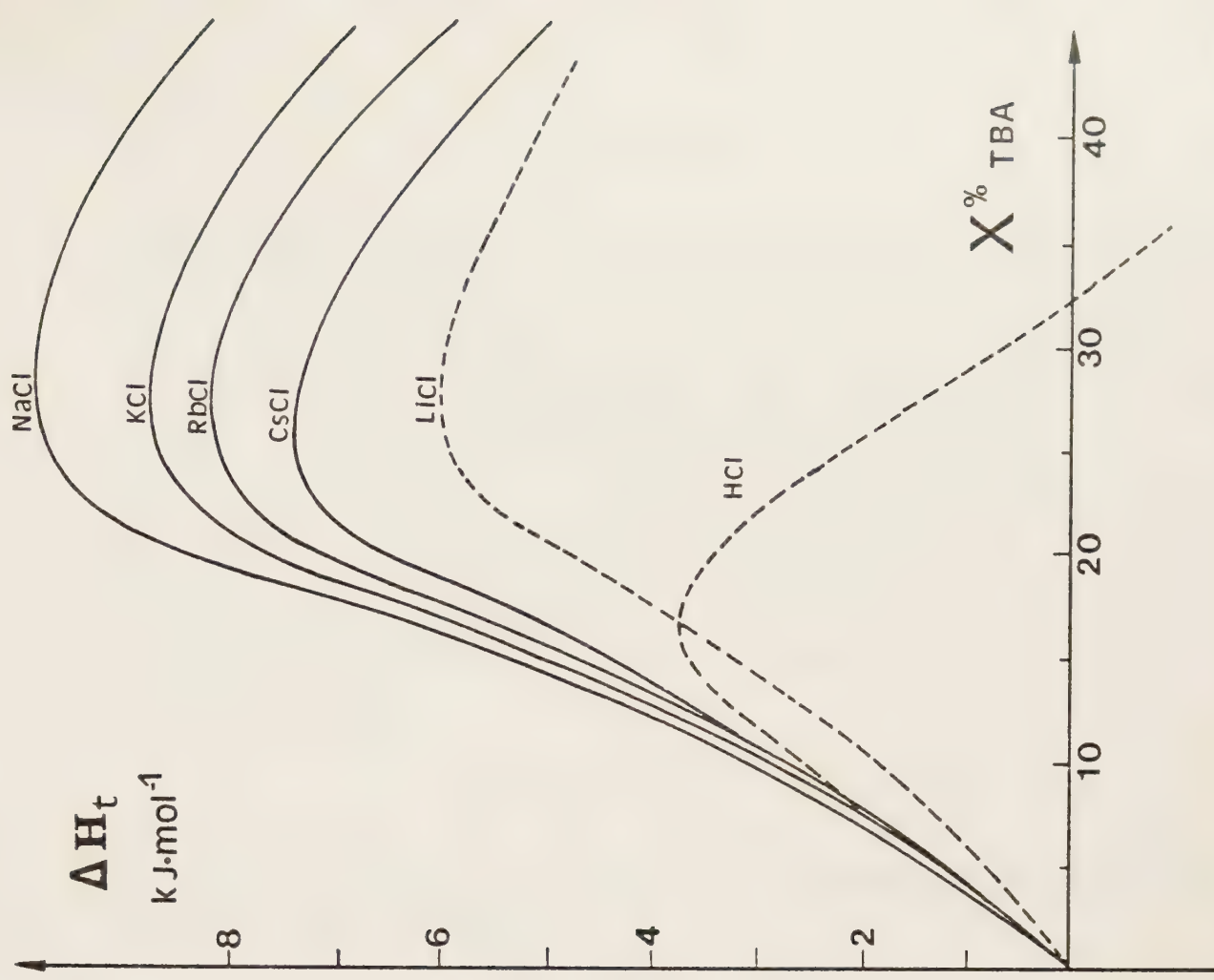
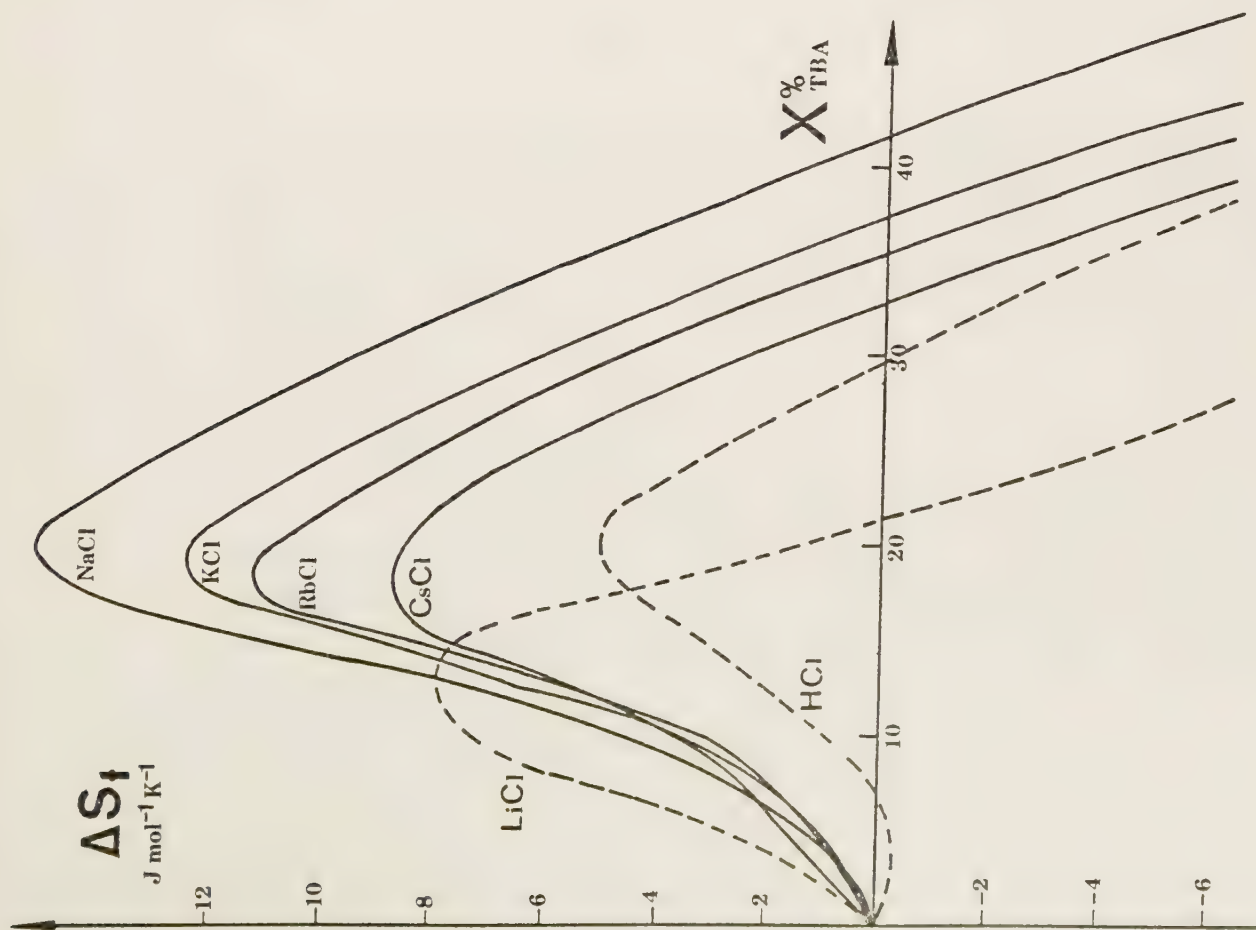


Fig. 1



Le dernier graphe met en évidence le fait que l'entropie de transfert présente un maximum quel que soit le sel au voisinage d'une fraction molaire en TBA :  $x=0,05$ . A cette composition, la structure du mélange serait maximum. Dans le même domaine, les capacités calorifiques à pression constante et les volumes molaires (<sup>37</sup>) ont été mesurés. Nous verrons plus loin (<sup>75</sup>) que pour obtenir les volumes molaires à dilution infinie, il faudra de fait mesurer les volumes molaires apparents  $\phi_v$  à la concentration  $m$ . Pour une solution de volume  $V$  contenant  $n_1$  moles de solvant de volume molaire  $\bar{V}_1^0$  et  $n_2$  moles de soluté :

$$\phi_v = \frac{V - n_1 \bar{V}_1^0}{n_2}$$

A dilution infinie, le volume molaire apparent est donc égal au volume molaire partiel :

$$\phi_v^\ominus = \bar{V}_2^\ominus$$

Le volume molaire apparent s'exprime en fonction de la concentration par l'équation de REDLICH-MEYER (<sup>38</sup>) :

$$\phi_v = \phi_v^\ominus + S_v \sqrt{c} + b_v c$$

où  $S_v$  est un coefficient qui rend compte des interactions ion-ion à longue distance de type DEBYE-HÜCKEL, et dont le calcul nécessite la connaissance de certaines propriétés physiques du solvant (<sup>39</sup>);  $b_v$  est par contre une constante purement empirique.

#### 4, 2. GRANDEURS D'EXCES

Les grandeurs d'excès sont caractéristiques des interactions soluté-soluté. Pour reprendre le même exemple que précédemment, on définira l'entropie molaire d'excès  ${}^1\bar{S}_2^{\text{EX}}$  comme la différence entre la quantité mesurée et sa valeur à l'état standard :

$${}^1\bar{S}_2^{\text{EX}}(m) = {}^1\bar{S}_2(m) - {}^1\bar{S}_2^\ominus$$



L'expérience et parfois la théorie montrent que ces grandeurs d'excès peuvent s'exprimer généralement sous la forme d'une série à puissances entières ou semi-entières de la concentration. Pour citer un exemple qui intéresse la suite de notre travail, DESNOYERS et FORTIER (<sup>40</sup>) ont donné les expressions des enthalpies et des enthalpies libres d'excès des halogénures alcalins dans l'eau, à partir desquelles on peut mettre facilement l'entropie d'excès d'une solution contenant 1 kg d'eau et de molarité  $m$  sous la forme :

$$\frac{TS^{EX}}{m} = (A_L - A_G)m^{1/2} + (B_L - B_G)m + (C_L - C_G)m^{3/2} + (D_L - D_G)m^2 + \dots$$

où  $A_L$  ,  $B_L$  ,  $C_L$  et  $D_L$  sont les coefficients du développement de l'enthalpie molaire apparente  $\phi_L$  et  $A_G$  ,  $B_G$  ,  $C_G$  et  $D_G$  ceux du développement de  $G^{EX}/m$  .





# CHAPITRE II

## INTRODUCTION A L'HYDRODYNAMIQUE DES FLUIDES NEWTONIENS

### VISCOSITE DYNAMIQUE DES SOLUTIONS

#### 1. RAPPELS ET DEFINITIONS

##### 1. 1. NOTION DE FLUIDE PARFAIT

###### 1. 1.1. DEFINITION :

On dit qu'un fluide homogène est parfait ou idéal si la résultante des forces de contrainte qui s'exercent sur un élément de surface pris au sein du fluide est normale à cet élément, autrement dit, si le glissement des couches de fluide les unes sur les autres se fait sans frottement. L'étude Eulérienne de l'hydrodynamique consiste à observer un point fixe de l'espace occupé par le fluide et à étudier les variations caractéristiques du fluide dans son écoulement infinitésimal à partir de ce point. Par suite, une grandeur caractéristique de ce fluide (pression  $P$ , vitesse  $\vec{v}$ , masse volumique  $\rho$ ) sera en général fonction du vecteur position  $\vec{r}$  ( $x, y, z$ ) de ce point de l'espace et du temps  $t$ .

###### 1. 1.2. EQUATION DE CONTINUITE :

Si on exprime la conservation de la masse de fluide contenue dans un tube de courant, on obtient l'équation suivante



dite "équation de continuité" :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \vec{v} = 0 \quad \{\text{II.1}\}$$

Pour un fluide incompressible, on a  $\rho = \text{Cste}$ , ce qui se traduit en vertu de l'équation {II.1} par :

$$\theta = \operatorname{div} \vec{v} = 0 \quad \{\text{II.2}\}$$

### 1. 1.3. EQUATION D'EULER :

Soit  $\vec{F}(X,Y,Z)$  la force extérieure appliquée à un élément de volume unité construit autour d'un point fixe du milieu. En appliquant le principe fondamental de la dynamique à cet élément de volume, on aboutit à l'équation générale de l'hydrodynamique des fluides parfaits ou équation d'Euler <sup>(41)</sup> <sup>(42)</sup> :

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \operatorname{grad}) \vec{v} = \vec{F} - \frac{1}{\rho} \operatorname{grad} P \quad \{\text{II.3}\}$$

## 1. 2. FLUIDES REELS OU VISQUEUX

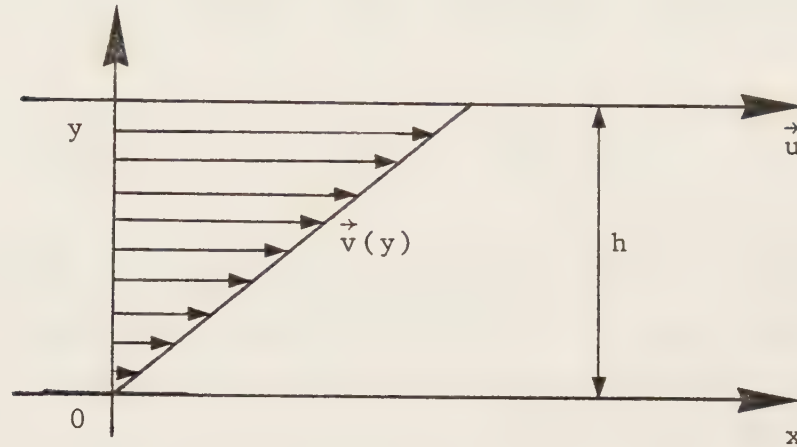
### 1. 2.1. REGIME LAMINAIRE - FLUIDE NEWTONIEN :

Dans un fluide réel, la résultante des forces de contrainte appliquée à chaque élément de surface possède une composante  $\vec{T}$  parallèle à la surface et une composante  $\vec{N}$  perpendiculaire. Considérons un cas simple d'écoulement où les lignes de courant sont des droites parallèles (régime laminaire). Supposons que le champ de vitesse soit uni-dimensionnel, la vitesse  $\vec{v}$  n'étant fonction que de l'ordonnée  $y$ , l'axe  $Oy$  étant perpendiculaire à la direction du courant. Un tel écoulement est possible par exemple dans le cas de deux plans parallèles séparés par une distance  $h$ , dont l'un est au repos (celui du bas), l'autre se déplaçant à une vitesse constante  $\vec{u}$ .



L'expérience montre que dans un tel cas le profil de vitesse est linéaire avec une bonne approximation :

$$\vec{v}(y) = \vec{u} \frac{y}{h}$$



En faisant varier  $\vec{u}$  et  $h$  et en mesurant la force par unité de surface  $\vec{\zeta}$  qui s'oppose au déplacement du plan supérieur dans la direction  $ox$ , on constate que :

$$\vec{\zeta} = \eta \frac{\partial \vec{v}}{\partial y} \quad \text{\{II.4\}}$$

Tout régime d'écoulement répondant à la loi ci-dessus, c'est-à-dire tel que la force de friction soit proportionnelle au gradient de vitesse du fluide, est dit "Newtonien", le coefficient de proportionnalité  $\eta$  étant appelé "coefficient de viscosité dynamique" du fluide. Son unité dans le système C.G.S. est le Poise :  $\{\eta\} = \text{MT}^{-1}\text{L}^{-1}$ . On définit également le rapport  $\frac{\eta}{\rho} = \nu$  que l'on appelle "coefficient de viscosité cinématique" et dont l'unité C.G.S. est le Stokes.

Revenons au cas simple d'écoulement laminaire envisagé plus haut. Si on augmente la vitesse d'écoulement, au delà d'un seuil appelé "régime critique" les lignes du courant ne resteront plus parallèles entre elles et les diverses couches de liquide vont se "mélanger"; on dit que le régime est "turbulent". Dans le cas d'un tube cylindrique de diamètre  $d$ , on





définit la quantité  $\mathcal{R} = \frac{vd}{\nu}$  qu'on appelle le nombre de Reynolds. Ce nombre caractérise les deux régimes d'écoulement :

- si  $\mathcal{R} < \mathcal{R}_c$  le régime est laminaire
- si  $\mathcal{R} > \mathcal{R}_c$  le régime est turbulent

## 1. 2.2. EQUATIONS DES FLUIDES VISQUEUX DANS LE CAS D'UN ECOULEMENT LENT

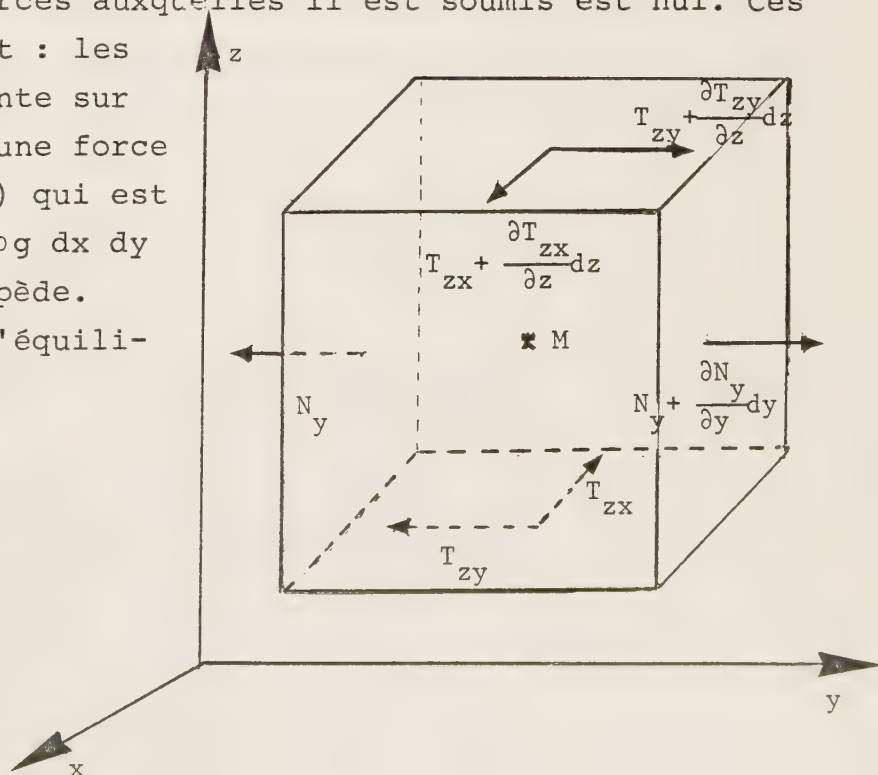
Les équations générales des fluides visqueux et celles des milieux solides isotropes élastiques s'établissent par des raisonnements semblables (<sup>43</sup>). On admet qu'au sein d'un liquide visqueux existent des tensions normales  $N$  et tangentielles  $T$  comme dans un solide isotrope. Or la loi qui relie dans les milieux élastiques les contraintes aux déplacements relatifs des parties qui le constituent, relie dans le cas des fluides visqueux les contraintes aux vitesses relatives de ces parties. Dans le solide :  $u, v, w$  sont les composantes du déplacement du point de coordonnées  $(x, y, z)$  alors que dans le liquide  $u, v, w$  sont les composantes de la vitesse au même point.

Considérons dans un repère orthonormé un parallélépipède élémentaire de centre  $M$  et de côté  $dx, dy, dz$ . Ecrivons qu'il est en équilibre c'est-à-dire que le système formé par l'ensemble des forces auxquelles il est soumis est nul. Ces forces comprennent : les forces de contrainte sur les six faces et une force appliquée  $\vec{F}(X, Y, Z)$  qui est souvent le poids  $\rho g dx dy dz$  du parallélépipède. Cette condition d'équilibre impose que :

$$T_{yz} = T_{zy} = T_1$$

$$T_{zx} = T_{xz} = T_2$$

$$T_{xy} = T_{yx} = T_3$$





Posons  $N_x = N_1$  ;  $N_y = N_2$  ;  $N_z = N_3$

On établit facilement (<sup>41</sup> et <sup>44</sup>) que les conditions d'équilibre entre les contraintes et les forces appliquées sont :

$$\frac{\partial N_1}{\partial x} + \frac{\partial T_3}{\partial y} + \frac{\partial T_2}{\partial z} + \rho X = 0$$

$$\frac{\partial T_3}{\partial x} + \frac{\partial N_2}{\partial y} + \frac{\partial T_1}{\partial z} + \rho Y = 0 \quad \{\text{II.5}\}$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial x} + \frac{\partial T_1}{\partial y} + \frac{\partial N_3}{\partial z} + \rho Z = 0$$

Complétons les équations générales de l'hydrodynamique {II.3} par les expressions ci-dessus; on obtient :

$$-\left\{\frac{\partial N_1}{\partial x} + \frac{\partial T_3}{\partial y} + \frac{\partial T_2}{\partial z}\right\} = X - \rho \left\{u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z}\right\} \quad \{\text{II.6}\}$$

et deux autres symétriques.

Ecrivons maintenant les relations de la théorie de l'élasticité reliant les contraintes ( $N_1, N_2, N_3, T_1, T_2, T_3$ ) aux déformations ( $u, v, w$ ) (<sup>43</sup> et <sup>44</sup>) et faisons intervenir les coefficients de LAME  $\lambda$  et  $\eta$  :

$$N_1 = \lambda \theta + 2\eta \frac{\partial u}{\partial x} - P$$

$$T_1 = \eta \left\{ \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right\}$$

$$N_2 = \lambda \theta + 2\eta \frac{\partial v}{\partial y} - P$$

$$T_2 = \eta \left\{ \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right\} \quad \{\text{II.7}\}$$

$$N_3 = \lambda \theta + 2\eta \frac{\partial w}{\partial z} - P$$

$$T_3 = \eta \left\{ \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right\}$$



Dans le cas des fluides visqueux, on a vu que  $u, v, w$  deviennent les composantes de la vitesse,  $\eta$  devient le coefficient de viscosité dynamique et le second coefficient de LAME  $\lambda$  devient ce qu'on appelle le second coefficient de viscosité (<sup>45</sup>).

En substituant dans {II.6} les  $N$  et  $T$  par leurs valeurs ci-dessus, il vient :

$$\frac{\partial P}{\partial x} = X - \rho \left( \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \eta \Delta u + (\lambda + \eta) \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad \{\text{II.8}\}$$

et deux autres symétriques.

Les liquides réels étant peu compressibles, on pourra toujours poser en première approximation  $\theta = \text{div} \vec{v} = 0$  et on aboutit aux équations dites de NAVIER-STOKES :

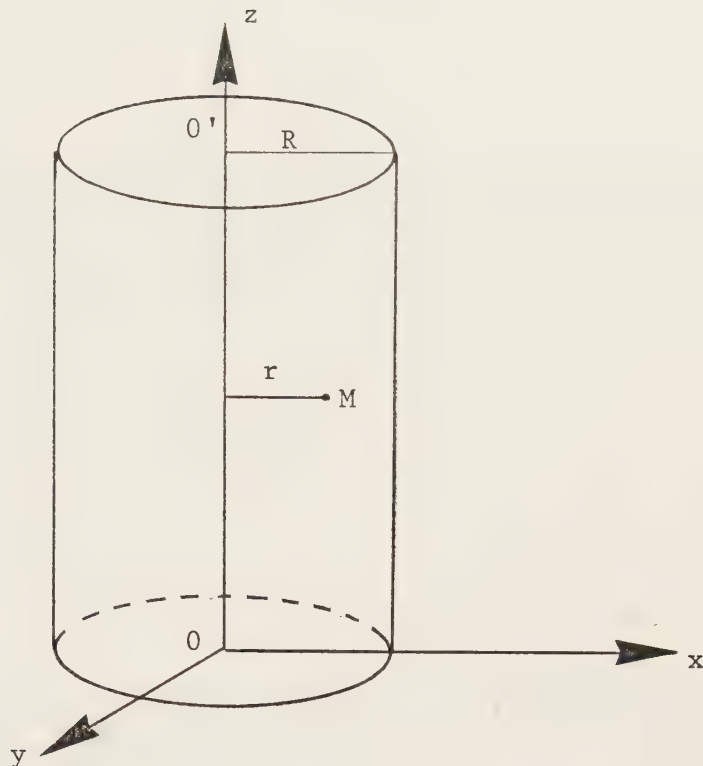
$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial x} &= X + \eta \Delta u - \rho \frac{\partial u}{\partial t} \\ \frac{\partial P}{\partial y} &= Y + \eta \Delta v - \rho \frac{\partial v}{\partial t} \\ \frac{\partial P}{\partial z} &= Z + \eta \Delta w - \rho \frac{\partial w}{\partial t} \end{aligned} \quad \{\text{II.9}\}$$

### 1. 2.3. APPLICATION DES EQUATIONS DE NAVIER-STOKES A L'ECOULEMENT DANS UN TUBE CYLINDRIQUE - LOI DE HAGEN - POISEUILLE

Soit  $Oz$  l'axe d'un cylindre circulaire de rayon  $R$ . Le liquide se déplaçant par couches cylindriques d'axe  $Oz$ , les composantes  $u$  et  $v$  de la vitesse sont nulles. Supposons l'écoulement permanent c'est-à-dire  $\frac{\partial w}{\partial t} = 0$ . Supposons que pression ne dépende que de  $z$  :  $p = \alpha z + \beta$ .







Les équations de NAVIER-STOKES se réduisent à :

$$\frac{dP}{dz} = -\alpha = \eta \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right)$$

Il s'agit de trouver une solution  $w(x, y)$  de cette équation telle que  $w = 0$  sur la paroi interne du cylindre. Passons en coordonnées cylindriques :

$$\frac{d^2 w}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dw}{dr} = -\frac{\alpha}{\eta}$$

l'intégrale générale est :

$$w = -\frac{\alpha r^2}{4\eta} + C_1 \text{ Log } r + C_2$$

La vitesse étant finie sur l'axe du tube, on doit avoir  $C_1 = 0$   
 $w = 0$  pour  $r = R$ , ce qui entraîne

$$w = \frac{\alpha}{4\eta} (R^2 - r^2)$$

Calcul du débit : par définition

$$Q = \int_0^R w \cdot 2\pi r \, dr = \frac{\pi \alpha R^4}{8\eta}$$



Si  $\Delta P$  est la différence de pression entre deux sections droites séparées par une distance  $l$ , on a l'expression connue sous le nom de loi de HAGEN-POISEUILLE

$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8 Q l} \quad \{\text{II.10}\}$$

### 1. 3. MESURE DE LA VISCOSITE DES LIQUIDES NEWTONIENS - VISCOSIMETRES A CAPILLAIRE

Les viscosimètres que l'on utilise en général pour les solutions d'électrolytes sont du type capillaire. On peut les classer en deux catégories :

- Les viscosimètres à pression appliquée du type BINGHAM pour lesquels une pression extérieure bien définie fait circuler le liquide à l'intérieur du capillaire. Ces viscosimètres de manipulation très délicate sont en général réservés à la mesure des viscosités absolues.

- Les viscosimètres cinématiques de type OSTWALD qui offrent une plus grande simplicité d'emploi et que l'on utilise couramment pour les mesures relatives. L'écoulement du liquide dans le capillaire se fait par simple gravité.

Soit  $h_m$  la hauteur moyenne de chute du liquide, la relation de HAGEN-POISEUILLE s'écrit :

$$\eta = \frac{\pi R^4 h_m \rho g t}{8 V l}$$

$V$  étant le volume total du liquide qui s'est écoulé à travers le capillaire de longueur  $l$  durant le temps  $t$ .

La quantité  $K = \frac{\pi R^4 h_m g}{8 V l}$  étant constante, on peut écrire :

$$\eta = K \rho t$$



Si  $\eta$  est la viscosité absolue d'une solution et  $\eta_0$  celle du solvant correspondant, la viscosité relative s'écrit :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \quad \{II.11\}$$

Nous avons utilisé un viscosimètre cinématique de type UBBELOHDE (<sup>46</sup>) qui a la particularité de posséder un réservoir (A) à la partie inférieure du capillaire en communication avec l'atmosphère et sur les parois duquel s'écoule le liquide (cf Figure II).

Cette particularité présente deux avantages :

- d'une part, il n'est pas utile d'effectuer un remplissage très précis car la pression effective, d'où la hauteur moyenne de chute du liquide ne dépend pas de la quantité de liquide, se trouvant dans le réservoir inférieur;

- d'autre part, elle permet d'avoir une jonction entre le capillaire et les boules A et B de forme à peu près identique, ce qui élimine l'erreur due aux forces de tension superficielle qui s'exercent à l'entrée et à la sortie du capillaire.

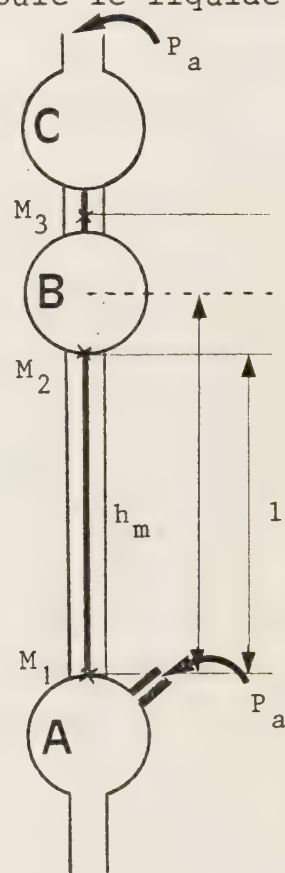


Fig.II

Les caractéristiques d'un tel viscomètre doivent être adaptées au type de solution étudiée et un certain nombre de précautions doivent être prises dans son utilisation afin d'éviter certaines erreurs inhérentes à ce type de viscomètre.





Parmi les plus courantes, on peut citer les erreurs dues :

- aux "effets de bord" qui consistent à une perte d'énergie lorsque le fluide diverge, puis converge aux extrémités du capillaire (<sup>47</sup>);

- à l'adhérence du liquide sur les parois de la boule de mesure. Même lorsque celle-ci est parfaitement propre, JONES et FERRELL (<sup>48</sup>) ont montré que pour les fluides Newtoniens, le volume de liquide restant sur les parois après un certain temps est inversement proportionnel à ce temps, proportionnel à la viscosité cinématique du liquide et indépendant de la tension superficielle. Dans le cas des mesures relatives, cette erreur est souvent négligeable;

- aux effets thermiques : une partie de l'énergie apportée par les forces de pression qui agissent sur le liquide se transforme en énergie calorifique sous l'action du frottement des couches de liquide les unes sur les autres;

- aux pertes par énergie cinétique : les forces de pression appliquées au liquide servent également à le faire passer du repos à la vitesse  $\vec{v}$ . Ceci se traduit par une diminution de la pression effective et nécessite une correction de la relation de HAGEN-POISEUILLE. Cette correction connue sous le nom de "correction d'énergie cinétique" ou "correction de HAGENBACH" a été calculée par BARR (<sup>49</sup>) qui a donné pour expression de la pression effective :

$$\Delta P_{\text{eff}} = \Delta P - \frac{m^* \rho V^2}{\pi^2 R^4 t^2}$$

$m^*$  étant un coefficient numérique voisin de 1 qui tient compte des caractéristiques particulières aux extrémités du capillaire. En tenant compte de cette correction, le coefficient de viscosité s'écrit :

$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta P t}{8Vl} - \frac{m^* \rho V}{8\pi l t} \quad \{II.12\}$$



ce qui permet de mettre  $\eta$  sous la forme

$$\eta = K \rho t - \frac{K' \rho}{t} \quad \text{avec } K' = \frac{m^* V}{8\pi l}$$

la viscosité relative devient

$$\eta_r = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \left( 1 - \frac{\alpha}{t^2} / 1 - \frac{\alpha}{t_0^2} \right)$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{K}{K'} = \frac{m^* V^2}{\pi^2 R^4 h_m g} \quad \{II.13\}$$

On peut alors mettre  $\eta_r$  sous la forme :

$$\eta_r = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} C$$

le facteur de correction  $C$  étant égal à

$$C = 1 + \alpha \left[ \frac{1}{t_0^2} - \frac{1}{t^2} \right] + \alpha^2 \left[ \frac{1}{t_0^4} - \frac{1}{t^2 t_0^2} \right]$$

l'examen de l'équation {II.13} donnant l'expression de montre que pour que ce terme soit petit, il faut que la boule de mesure  $B$  ait un volume faible et que le rayon  $R$  du capillaire ainsi que sa longueur  $l$  soient importants.

## 2. VISCOSITE DES SOLUTIONS D'ELECTROLYTES FORTS

### 2. 1. LOI LIMITE DE JONES-DOLE

L'étude de la viscosité des solutions d'électrolytes forts a débuté vers le milieu du siècle dernier avec POISEUILLE (<sup>50</sup>), qui a été le premier à constater que certains sels augmentaient la viscosité de l'eau tandis que d'autres la diminuaient. ARRHENIUS (<sup>51</sup>) propose la formule :

$$\eta_r = A C$$



reliant la viscosité relative de la solution à sa concentration molaire, par un facteur de proportionnalité A ne dépendant que de la température. GRUNEISEN (<sup>52</sup>) au début du siècle montra sur de nombreux exemples qu'aux grandes dilutions la formule de ARRHENIUS n'était pas vérifiée. Il proposa l'équation :

$$\eta_r = 1 + A i c + B(1-i) c + C c^2$$

où i est le degré de dissociation du sel déterminé par une méthode conductimétrique, A B et C étant des constantes dépendant du sel et de la température. Cette équation a le défaut de faire intervenir le paramètre i qui est lui-même une fonction de la concentration. En 1929, JONES et DOLE (<sup>1</sup>) ont proposé, après avoir effectué des mesures très précises sur des solutions de chlorure de baryum, l'équation suivante valable même aux grandes dilutions :

$$\boxed{\eta_r = 1 + A\sqrt{C} + Bc} \quad \text{II.14}$$

A et B étant des constantes caractéristiques du soluté pour un solvant et une température donnés.

## 2. 1.1. SIGNIFICATION PHYSIQUE DU COEFFICIENT A

FALKENHAGEN (<sup>2</sup>) a montré que le terme en  $A\sqrt{C}$  de l'équation de JONES-DOLE qui devient prédominant aux faibles concentrations est dû à la contribution positive des forces électrostatiques interioniques. Son interprétation théorique déduite de la théorie de DEBYE-HÜCKEL permet de calculer le paramètre A qui, dans sa formule générale, s'écrit :

$$A = \frac{1,45}{\eta_0 \sqrt{DT}} \frac{1}{\lambda_+^0 \lambda_-^0} \sqrt{\frac{v^+ |Z_+| + v^- |Z_-|}{2 |Z_+| |Z_-|}} \left[ \frac{\lambda_+^0 Z_-^2 + \lambda_-^0 Z_+^2}{4} - \frac{(|Z_-| \lambda_+^0 - |Z_+| \lambda_-^0)^2}{\left[ \sqrt{\lambda_+^0 + \lambda_+^0} + \sqrt{\lambda_+^0 |Z_-| + \lambda_-^0 |Z_+|} \sqrt{\frac{|Z_+| + |Z_-|}{|Z_+ Z_-|}} \right]^2} \right] \quad \text{II.15}$$





avec

$D$  : constante diélectrique du solvant

$\eta_0$  : coefficient de viscosité du solvant en poise

$\lambda_+^0$ ,  $\lambda_-^0$  : mobilités des ions à dilution infinie en  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

$z_+$ ,  $z_-$  : valence des ions

$\nu_+$ ,  $\nu_-$  : nombre d'ions produits par la dissociation d'une molécule

$T$  : température absolue.

Dans le cas des électrolytes 1-1, l'expression devient:

$$A = \frac{1,45}{\eta_0 \sqrt{2D_0 T}} \frac{1}{\lambda_+^0 \lambda_-^0} \left[ \frac{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}{4} - \frac{(\lambda_+^0 - \lambda_-^0)^2}{(1 + \sqrt{2})^2 (\lambda_+^0 + \lambda_-^0)} \right] \quad \text{[II.16]}$$

Dans tous les cas examinés, les valeurs du coefficient  $A$  se sont avérées positives, et de nombreux résultats expérimentaux sont bien en accord avec la théorie.

## 2. 1.2. LE COEFFICIENT $B$

Le coefficient  $B$  est un paramètre purement empirique. Les interprétations qualitatives dont les plus remarquables sont celles de GURNEY (<sup>12</sup>) et KAMINSKY (<sup>53</sup>) font ressortir que  $B$  est un paramètre spécifique des interactions ion-solvant. En effet, la propriété d'additivité de ce coefficient a été très vite révélée par le fait que les valeurs de  $B$  obtenues pour des sels ayant le même anion et des cations différents présentaient une différence constante. Un problème qui s'est posé très vite est celui de la séparation du coefficient  $B$  de l'électrolyte en ses contributions ioniques  $B_+$  et  $B_-$ . COX et WOLFENDEN (<sup>54</sup>) ont proposé les premiers un critère de séparation basé sur l'hypothèse que  $B_{\text{Li}^+}$  et  $B_{\text{IO}_3^-}$



dans l'iodate de lithium sont proportionnels aux volumes ioniques, ces derniers étant inversement proportionnels aux cubes des mobilités ioniques. Il s'ensuit que le volume de l'ion hydraté  $\text{Li}^+$  est de 10 % plus grand que celui de l'ion  $\text{IO}_3^-$ ; par suite, la valeur expérimentale  $B_{\text{LiIO}_3} = 0,238$  à  $18^\circ\text{C}$  peut être séparée en deux contributions:

$$B_{\text{Li}^+} = 0,147 \quad \text{et} \quad B_{\text{IO}_3^-} = 0,136$$

GURNEY (<sup>12</sup>) a proposé quant à lui la séparation:

$$B_{\text{K}^+} = B_{\text{Cl}^-} = B_{\text{KCl}}/2$$

en s'appuyant sur le fait que le rapport

$$\frac{(\lambda^\circ \eta_0)_{18^\circ\text{C}}}{(\lambda^\circ \eta_0)_{0^\circ\text{C}}}$$

est le même pour les deux ions. KAMINSKY (<sup>53</sup>) a étendu cette hypothèse à l'intervalle de température ( $15-45^\circ\text{C}$ ). Plus récemment, KRUMGAL'Z (<sup>55</sup>) a proposé une méthode valable quel que soit le solvant et basée sur l'invariance des rayons de gros ions tétra-alkyl-ammonium et la proportionnalité de leur coefficient  $B$  à leur volume molaire. L'utilisation de l'une quelconque de ces méthodes conduit en général à des résultats concordants. Un coefficient  $B$  positif indique que les ions tendent à augmenter la viscosité de la solution, c'est-à-dire à renforcer la structure du solvant contenu dans leur cosphère; on a affaire à des ions dits "promoteurs". Un coefficient  $B$  négatif indique au contraire une diminution de la viscosité et une augmentation du désordre dans la cosphère (ions briseurs de structure). Précisons bien qu'il existe d'autres façons de définir le caractère promoteur ou briseur d'un soluté qui ne conduisent pas forcément aux mêmes classifications.

Même s'il n'existe pas de théorie satisfaisante du coefficient  $B$  pour les ions minéraux dans l'eau, deux corrélations approximativement linéaires ont été mises en évidence



respectivement par NIGHTINGALE (<sup>56</sup>) et HERTZ (<sup>57</sup>) entre ce paramètre et :

- L'entropie molaire d'hydratation  $\Delta \bar{S}_h^\ominus(i)$  où

$$\Delta \bar{S}_h^\ominus(i) = \bar{S}_{aq}^\ominus(i) - \bar{S}_g^\ominus(i)$$

$\bar{S}_g^\ominus(i)$  étant la somme des entropies de translation et de rotation de l'ion dans un état normal gazeux calculés à l'aide de l'équation de SACKUR-TETRODE, et  $\bar{S}_{aq}^\ominus(i)$  l'entropie molaire partielle de l'ion en solution aqueuse dans l'état normal;

- Un coefficient B' défini par les variations avec la concentration en sel de l'inverse du temps de relaxation longitudinal  $T_1$  des protons de l'eau en R.M.N. Ces corrélations soulignent, dans ce cas simple que B est bien un indicateur des degrés de liberté des molécules d'eau dans la couche d'hydratation des ions.

Mais pour le phénomène de viscosité d'une façon générale, en plus des modifications structurales du solvant par le soluté, on sait qu'intervient un simple effet de volume; la loi macroscopique d'EINSTEIN (<sup>58</sup>) de la forme :

$$\eta_r = 1 + k\varnothing \quad \{\text{II.17}\}$$

(où  $\varnothing$  est la fraction volumique en soluté et  $k = 2,5$  pour une particule sphérique) est assez bien vérifiée dans le cas d'espèces suffisamment volumineuses par rapport à celles du solvant qui doit, d'autre part, être peu "structuré" (solvants non polaires ou aprotiques) ne donnant pas lieu à des associations par liaison hydrogène (<sup>59</sup>). La séparation de l'effet de volume et de l'effet d'interaction qui ne sont pas forcément additifs (<sup>60</sup> et <sup>61</sup>) pose un problème délicat; seules des comparaisons limitées peuvent amener à des conclusions susceptibles d'être raisonnables.

En ce qui concerne les ions hydrophobes, FRANK et EVANS (<sup>62</sup>) avaient constaté que les coefficients B des ions





tétraalkyl-ammonium étaient anormalement élevés comparative-ment à leur dimension et avaient attribué cet "excès" de viscosité à la formation d' "iceberg" autour des chaînes hydrocarbonées (hydratation hydrophobe). KAY et al. (<sup>63</sup>) en étudiant la viscosité des solutions aqueuses des bromures de tétrapropyl-ammonium et tétrabutyl-ammonium en fonction de la température, ont montré qu'il ne s'agissait pas d'une hydratation périphérique comme dans le cas des promoteurs hydrophiles mais d'un renforcement de la structure globale de l'eau conformément aux idées de NEMETHY et SCHERAGA (1,1.).

On peut tenter, en fin de compte, d'utiliser l'écriture de STOKES et MILLS (<sup>64</sup>) et diviser la viscosité absolue en différentes contributions supposées arbitrairement additives

$$\eta = \eta_0 + \eta^* + \eta^E + \eta^A + \eta^D \quad \text{\{II.18\}}$$

où  $\eta^*$  représente la contribution positive des forces coulombiennes à longue distance,

$\eta^E$  : un coefficient qui dépend du volume et de la forme de l'ion (contribution également positive),

$\eta^A$  : contribution de la zone A de FRANK et WEN,

$\eta^D$  : contribution de la zone B de FRANK et WEN.

En reportant l'expression \{II.18\} dans l'équation de JONES-DOLE et en éliminant la contribution provenant des forces ioniques d'interaction, on obtient :

$$\eta^E + \eta^A + \eta^D = \eta_0 B C \quad \text{\{II.19\}}$$

relation qui permet de donner une indication sur le signe éventuel de B pour chaque type d'ion. Par exemple, les petits cations à forte électrostriction comme  $\text{Li}^+$  et  $\text{Mg}^{++}$  constituent avec la première couche de solvant la même entité cinétique. Pour ces ions, on aura :

$$\eta^E + \eta^A > \eta^D$$



Le coefficient B sera fortement positif. Inversement, les gros ions possédant un faible champ électrique à leur surface retiennent peu les molécules de solvant et :

$$\eta^E + \eta^A < \eta^D$$

Le coefficient B sera négatif. Pour les cas intermédiaires  $\eta^E + \eta^A$  est peu différent de  $\eta^D$ , ce qui conduit à des coefficients B petits ou nuls. Pour compléter cette écriture, il faudrait ajouter à l'équation {II.18} un terme  $\eta^H$  qui tiendrait compte de la contribution à la viscosité des interactions hydrophobes (<sup>61</sup>).

## 2. 2. EXTENSION DE LA LOI DE JONES-DOLE AUX MILIEUX PLUS CONCENTRES

L'équation de JONES-DOLE est limitée aux concentrations relativement basses ( $< 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ). Pour les concentrations plus élevées, dans la plupart des cas, il suffit d'ajouter un terme supplémentaire en  $c^2$  (<sup>65</sup> à <sup>69</sup>), ce qui donne la relation :

$$\eta_r = 1 + A\sqrt{c} + Bc + Dc^2 \quad \text{{II.20}}$$

L'expérience a montré que D était généralement positif, mais malgré les travaux de DESNOYERS et PERRON (<sup>69</sup>) aucune signification physique précise n'a pu être donnée à ce coefficient. Ces auteurs, après l'avoir déterminé pour des halogénures alcalins et de tétraalkyl-ammonium indiquent qu'il dépendrait de la taille des ions, des interactions soluté-soluté et des termes d'ordre supérieur des interactions à longue distance de type DEBYE-HUCKEL.

La bonne compréhension de ce qui va suivre nous impose de préciser d'emblée la méthode classique permettant



d'accéder au coefficient D. Si on se réfère à l'équation {II.20} on peut écrire :

$$\frac{\eta_r - 1 - A\sqrt{c}}{c} = B + Dc = F(c) \quad \text{{II.21}}$$

La méthode utilisée pour la détermination des coefficients de viscosité consiste à tracer  $F(c)$  en fonction de  $c$  dans un domaine de concentration que l'on précisera ultérieurement et dont le graphe est généralement une droite. L'ordonnée à l'origine fournit  $B$  et la pente de la droite :  $D$ . Il faut bien mettre en relief que le coefficient  $B$  est déterminé à dilution infinie, c'est-à-dire que l'on peut le définir par :

$$B = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_r - 1 - A\sqrt{c}}{c} \right) \quad \text{{II.22}}$$

Par contre, il n'y a pas de définition précise en ce qui concerne  $D$ , si ce n'est l'équation {II.20}; ce dernier se mesure dans une zone de concentration où  $c$  peut être élevé. L'expérience montre d'ailleurs que, selon le domaine de concentration envisagé pour atteindre ce coefficient, les résultats peuvent être très différents (<sup>65</sup> et <sup>69</sup>).

La deuxième précision qui s'impose lorsqu'on veut comparer les différents résultats donnés dans la littérature, est que les coefficients de viscosité dépendent de l'échelle de concentration dans laquelle on les a mesurés. En effet, si l'on revient à l'expression de la viscosité relative donnée par {II.20}, selon que l'on prenne l'échelle molaire ou molale, celle-ci peut s'écrire :

$$\eta_r = 1 + A^{(c)}\sqrt{c} + B^{(c)}c + D^{(c)}c^2 = 1 + A^{(m)}\sqrt{m} + B^{(m)}m + D^{(m)}m^2 \quad \text{{II.23}}$$





Si les coefficients étaient tous définis à dilution infinie, on pourrait utiliser la relation  $c = m\rho_0$ ,  $\rho_0$  étant la densité du solvant. Par suite :

$$\begin{aligned} A^{(m)} &= \sqrt{\rho_0} A^{(c)} \\ B^{(m)} &= \rho B^{(c)} \\ D^{(m)} &= \rho_0^2 D^{(c)} \end{aligned} \quad \text{{II.24}}$$

Or pratiquement, la pente de la droite  $F(c)$  ne peut être déterminée dans un domaine où la concentration est suffisamment faible pour que la relation  $c = m\rho_0$  convienne. Par contre, dans le domaine de concentration plus élevé où l'on peut écrire en négligeant les termes d'ordre supérieur à  $c$  :

$$c \neq m\rho_0 \left(1 - \frac{c \phi_v^\ominus}{1000}\right) \quad \text{{II.25}}$$

$\phi_v^\ominus$  étant le volume molaire standard de l'électrolyte, on peut relier les pentes des droites obtenues à l'aide des équations {II.23} en utilisant l'échelle  $m$  ou  $c$  par :

$$D^{(m)} = D^{(c)} \rho_0^2 - \frac{B^{(c)} \rho_0^2 \phi_v^\ominus}{1000} \quad \text{{II.26}}$$

L'exploitation des résultats de DESNOYERS et PERRON dans les échelles molaires et molales montre que les coefficients  $D^{(c)}$  et  $D^{(m)}$  vérifient bien l'équation {II.26} à l'incertitude près.

En fin de compte, cela signifie que dans la zone de validité de l'équation {II.26} il y a incompatibilité entre les deux manières d'exprimer  $\eta_r$  dans l'équation {II.23} en dehors de la dilution infinie, et la définition du coefficient  $D$  par la relation {II.20} est pour le moins très ambiguë.





### 3. APPLICATION A L'ÉCOULEMENT VISQUEUX DE LA THÉORIE DES VITESSES ABSOLUES DE RÉACTION D'EYRING

#### 3. 1. EXPRESSION DE LA VISCOSITÉ ABSOLUE A UN LIQUIDE PUR

Si la théorie de la viscosité des liquides de structure très simple comme celle des gaz rares à l'état condensé est relativement bien connue (<sup>70,71</sup>), il n'en est pas de même pour la majorité des autres liquides et pour l'eau en particulier. Néanmoins quelques théories "microscopiques" basées sur la structure moléculaire des liquides et la thermodynamique statistique ont été formulées, la plus connue étant celle d'EYRING (<sup>5</sup>). Cette approche semi empirique repose sur la théorie des vitesses absolues de réactions (<sup>72</sup>), le liquide étant envisagé comme un ensemble de "trous" se déplaçant librement dans de la matière. L'auteur suppose que deux couches de molécules adjacentes du liquide, séparées par une distance  $\lambda_1$  (cf. Figure III) glissent l'une sur l'autre sous l'action d'une force appliquée. Soit  $\vec{f}$  la force par centimètre carré et  $\Delta\vec{u}$  la différence de vitesse entre deux couches. Par définition, le coefficient de viscosité s'écrit :

$$\eta = \frac{\vec{f} \lambda_1}{\Delta\vec{u}}$$

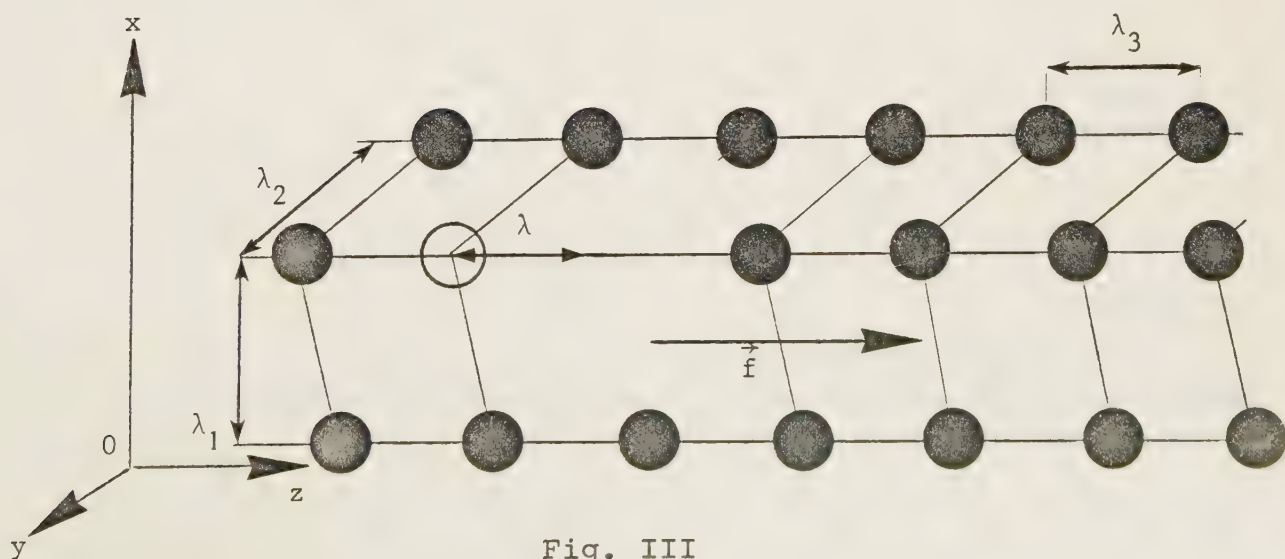


Fig. III



Dans cette théorie, on admet que le mouvement d'une couche par rapport à l'autre fait intervenir le passage d'une molécule d'une position d'équilibre à une autre dans la même couche. Le saut d'une molécule d'une position d'équilibre à une autre est considéré comme le franchissement par le système d'une barrière d'énergie potentielle.

Soit  $\lambda$  la distance entre deux positions d'équilibre, et  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$  les distances moyennes entre molécules respectivement selon les axes Oy et Oz. Il semble raisonnable de supposer que sous l'action de la force de cisaillement  $\vec{f}$  la barrière d'énergie potentielle est symétrique; la distance entre la position d'équilibre initiale et l'état activé sera donc  $\frac{1}{2}\lambda$ . La force appliquée agissant sur la molécule dans la direction de Oz étant  $\vec{f} \lambda_2 \lambda_3$ , l'énergie pour franchir la barrière de potentiel sera

$$\frac{1}{2} f \lambda_2 \lambda_3 \lambda$$

On peut voir ainsi que l'effet de la force qui cause l'écoulement du liquide est de réduire la hauteur de la barrière de potentiel dans la direction de l'écoulement d'une valeur  $\frac{1}{2} f \lambda_2 \lambda_3 \lambda$  et de l'augmenter de la même quantité dans la direction opposée (cf. Figure IV).

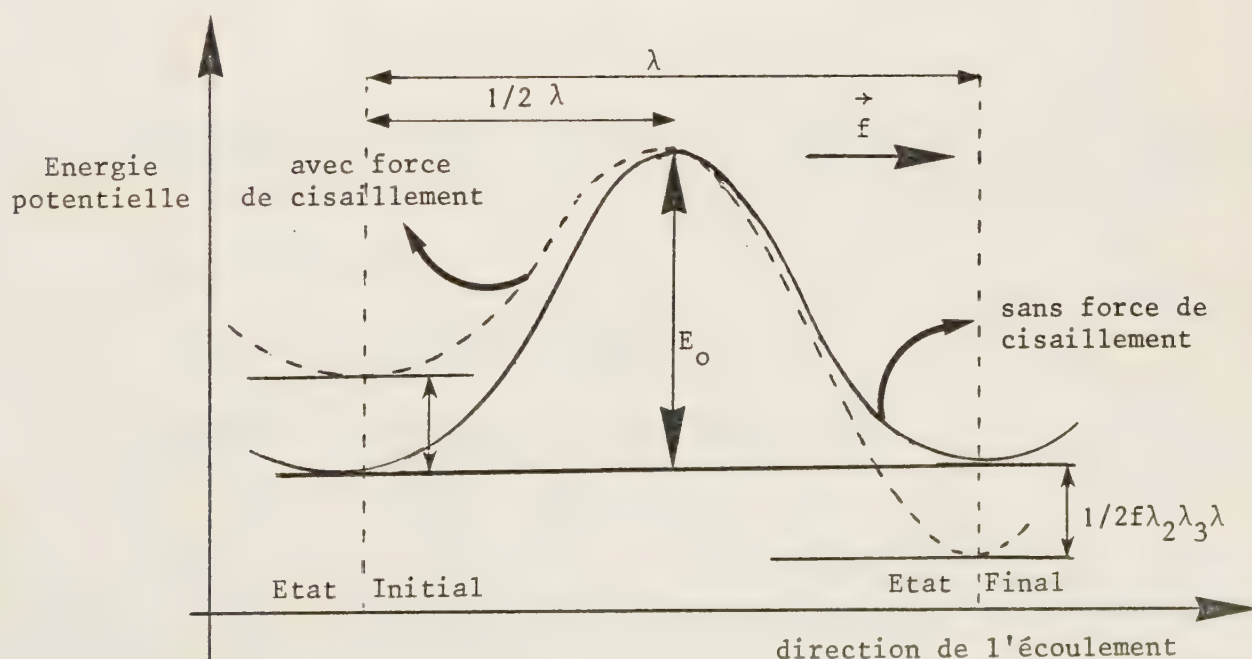


Fig. IV



Soit maintenant  $E_0$  l'énergie d'activation du système à  $0^\circ\text{K}$  c'est-à-dire la hauteur de la barrière de potentiel, la théorie des vitesses absolues de réaction permet de calculer le nombre de franchissements par seconde des molécules au-dessus de la barrière de potentiel dans les deux sens.

Après avoir introduit la valeur du coefficient de viscosité défini plus haut et après un certain nombre d'approximations, l'auteur aboutit à une première forme de l'équation :

$$\eta = \frac{h\mathcal{N}}{V} \frac{F}{F^\ddagger} \exp^{E_0/kT}$$

$h$  est la constante de Planck

$\mathcal{N}$  : le nombre d'Avogadro

$F$  et  $F^\ddagger$  : les fonctions de distribution des molécules respectivement à l'état initial et activé.

A l'aide de relations thermodynamiques connues, l'équation peut s'écrire sous la forme

$$\eta = \frac{h\mathcal{N}}{\bar{V}} \exp^{\Delta G^\ddagger/RT} \quad \{\text{II. 27}\}$$

$\Delta G^\ddagger$  étant l'enthalpie libre d'activation du liquide par mole  
 $\bar{V}$  le volume molaire et  $R$  la constante des gaz parfaits

ou sous la forme :

$$\Delta E^\ddagger = R \frac{d \text{Log } \eta}{d \left(\frac{1}{T}\right)} \quad \{\text{II. 28}\}$$

$\Delta E^\ddagger$  étant l'énergie molaire d'activation.





### 3. 2. APPLICATION : ENTHALPIE LIBRE D'ACTIVATION D'UNE SOLUTION BINAIRE

Nous allons maintenant envisager le cas d'un soluté 2 en solution dans un solvant 1.

La viscosité d'une mole de solution s'écrit :

$$\eta_{1,2}(m_2) = \frac{h\eta}{V_{1,2}} \exp \left[ \frac{\Delta G_{1,2}^\ddagger(m_2)}{RT} \right] \quad \text{II.29}$$

avec

$$\Delta G_{1,2}^\ddagger(m_2) = x_1 \Delta \mu_1^\ddagger + x_2 \Delta \mu_2^\ddagger \quad \text{II.30}$$

La viscosité relative s'écrit alors :

$$\eta_r(m_2) = \frac{\eta_{1,2}}{\eta_1} = \frac{\bar{V}_1^O}{\bar{V}_{1,2}} \exp \left[ \frac{(\Delta G_{1,2}^\ddagger - \Delta \mu_1^{O\ddagger})}{RT} \right]$$

Or en vertu de JONES-DOLE :  $\eta_r = 1 + Am^{1/2} + Bm$

$$\ln \eta_r = \ln (1 + Am^{1/2} + Bm)$$

$$\ln (1 + Am^{1/2} + Bm) = \ln \frac{\bar{V}_1^O}{\bar{V}_{1,2}} + \frac{\Delta G_{1,2}^\ddagger - \Delta \mu_1^{O\ddagger}}{RT}$$

II.31

Or

$$\bar{V}_{1,2} = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2$$

Quand  $x_2 \rightarrow 0$

$$\bar{V}_{1,2} = \bar{V}_1^O + x_2 (\bar{V}_2^O - \bar{V}_1^O)$$

$$\text{avec } x_2 = \frac{m_2}{m_2 + N_1} \neq \frac{m_2}{N_1} \quad \text{et} \quad N_1 = \frac{1000}{M_1}$$



ce qui entraîne :

$$V_{1,2} = \bar{V}_1^O + \frac{m_2}{N_1} \Delta \bar{V} \quad \{\text{II.32}\}$$

avec  $\Delta \bar{V} = \bar{V}_2^\ominus - \bar{V}_1^O$

Nous allons choisir comme état de référence de la solution l'état idéal hypothétique où les interactions ioniques sont nulles et où  $m = 1$ .

$$\eta_2^\ominus = 1 + B^{(m)} \quad \{\text{II.33}\}$$

On déduit de {II.30} :

$$\begin{aligned} \Delta G_{1,2}^\ddagger(x_2) - \Delta \mu_1^{O\ddagger} &= x_2 (\Delta \mu_2^{\ominus\ddagger} - \Delta \mu_1^{O\ddagger}) \\ &= \frac{1}{N_1} (\Delta \mu_2^{\ominus\ddagger} - \Delta \mu_1^{O\ddagger}) \end{aligned}$$

Par ailleurs, en vertu de {II.32} :

$$\frac{\bar{V}_{1,2}}{\bar{V}_1^O} = 1 + \frac{1}{N_1} \frac{\Delta \bar{V}}{\bar{V}_1^O}$$

et en remplaçant dans {II.31} :

$$\ln(1 + B^{(m)}) + \ln\left(1 + \frac{1}{N_1} \frac{\Delta \bar{V}}{\bar{V}_1^O}\right) = \frac{1}{N_1} \frac{\Delta \mu_2^{\ominus\ddagger} - \Delta \mu_1^{O\ddagger}}{RT}$$

{II.34}

et en faisant l'approximation  $\ln(1 + x) \sim x$

$$\Delta \mu_2^{\ominus\ddagger} - \Delta \mu_1^{O\ddagger} = RT(N_1 B^{(m)} + \frac{\Delta \bar{V}}{\bar{V}_1^O})$$

{II.35}

Si on refait le calcul dans l'échelle molaire, on trouve quand  $x_2 \rightarrow 0$  :

$$x_2 \neq c_2 \bar{V}_1^O$$



$$\ln(1 + B^{(c)}) + \ln(1 + \Delta\bar{V}) = \bar{V}_1^O \frac{\Delta\mu_2^{\ominus\ddagger} - \Delta\mu_1^{\circ\ddagger}}{RT} \quad \{\text{II.36}\}$$

En faisant  $\ln(1 + x) \sim x$ , on obtient l'expression proposée par FEAHNS (73) :

$$\Delta\mu_2^{\ominus\ddagger} - \Delta\mu_1^{\circ\ddagger} = RT(N_1\rho_O B^{(c)} + \frac{\Delta\bar{V}}{\bar{V}_1^O}) \quad \{\text{II.37}\}$$

En outre, on voit que :

$$B^{(m)} N_1 \bar{V}_1^O = B^{(c)} \quad \text{avec} \quad N_1 \bar{V}_1^O = \frac{1}{\rho_O}$$

ce qui vérifie bien l'équation {II.24}.  
 Les expressions {II.35} et {II.37} donnent la variation d'enthalpie libre d'activation quand on remplace une mole de solvant par une mole de soluté pour obtenir une solution idéale de molarité unité.

### 3. 3. ENERGIE D'ACTIVATION - CLASSIFICATION DE NIGHTINGALE

Nous venons de voir que le coefficient B d'un soluté dans l'échelle molale peut s'écrire sous la forme donnée par l'équation {II.34} :

$$\ln(1 + B) + \ln(1 + \frac{1}{N_1} \frac{\Delta\bar{V}}{\bar{V}_1^O}) = \frac{1}{N_1} \frac{\Delta\mu_2^{\ominus\ddagger} - \Delta\mu_1^{\circ\ddagger}}{RT}$$

Prenons la dérivée des deux membres par rapport à la température, sachant que les volumes varient très peu avec cette dernière :



$$\frac{\frac{dB}{dT}}{1+B} = \frac{1}{N_1} \frac{\left( \frac{d\Delta\mu_2^{\ominus\ddagger}}{dT} - \frac{d\Delta\mu_1^{\ominus\ddagger}}{dT} \right) - R(\Delta\mu_2^{\ominus\ddagger} - \Delta\mu_1^{\ominus\ddagger})}{RT}$$

$$-RT^2 \frac{1}{1+B} \frac{dB}{dT} = \frac{1}{N_1} (\Delta\bar{H}_2^{\ominus\ddagger} - \Delta\bar{H}_1^{\ominus\ddagger}) \neq \frac{1}{N_1} (\Delta E_2^{\ominus\ddagger} - \Delta E_1^{\ominus\ddagger})$$

Par suite

$$\boxed{\Delta\bar{E}_2^{\ddagger\ominus} - \Delta\bar{E}_1^{\ominus\ddagger} = -N_1 RT^2 \frac{1}{1+B} \frac{dB}{dT}} \quad \{\text{II.38}\}$$

En changeant l'échelle de concentration, on retrouve l'expression donnée par FEA KINS (<sup>73</sup>).

NIGHTINGALE et BENCK (<sup>74</sup>) ont proposé une expression différente :

$$\Delta E_2^{\ddagger} = RT^2 \frac{1}{1+B} \frac{dB}{dT}$$

Ils émettent ensuite l'hypothèse que :

$$\Delta\bar{E}_2^{\ddagger\ominus} = \Delta E_{\pm}^{\ddagger} = v_+ \Delta E_+^{\ddagger} + v_- \Delta E_-^{\ddagger}$$

et par analogie au critère de séparation de  $B_{\pm}$

$$\Delta E_{K^+}^{\ddagger} = \Delta E_{Cl^-}^{\ddagger} = \Delta E_{KCl/2}^{\ddagger}$$

ce qui permet de calculer les énergies d'activation ioniques  $\Delta E_1^{\ddagger}$ . Cet auteur a classé les ions en quatre catégories (<sup>13</sup>) selon le signe de  $B_1$  et de  $\Delta E_1^{\ddagger}$ . Parmi les ions possédant un champ électrique suffisamment fort pour orienter les molécules d'eau à leur périphérie, on peut distinguer trois classes distinctes :





- Classe 1 : ions tels que  $B_i > 0$  et  $\Delta E_i^\ddagger > 0$

Ces ions sont hydratés positivement au sens de SAMOÏLOV et sont à zone (A) de FRANK et WEN prépondérants. Ce sont des promoteurs de structure tels que la nouvelle structure qu'ils engendrent est plus résistante à la dégradation thermique que celle du solvant non modifié. L'énergie d'activation de viscosité de la solution est plus grande que celle du solvant.

- Classe 2 :  $B_i > 0$  et  $\Delta E_i^\ddagger < 0$

Le champ électrique est suffisamment important pour que l'hydratation soit positive mais il diminue rapidement avec la distance à la surface de l'ion. Cela est dû soit à la taille relativement volumineuse des ions ( $Ba^{2+}$ ,  $(CH_3)_4N^+$ ), soit à l'orientation directionnelle des liaisons ( $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) ce qui entraîne une faible résistance de la structure à l'effet de la température.

- Classe 3 :  $B_i < 0$  et  $\Delta E_i^\ddagger < 0$

C'est le cas des ions briseurs qui sont hydratés négativement et dont la zone (B) de FRANK et WEN est prépondérante. Par suite la résistance à l'action de la température est moindre et  $\Delta E_i^\ddagger$  est négative.

- Classe 4 :

Dans le cas des gros ions hydrophobes qui n'ont pas d'hydratation périphérique, nous avons vu que la structure de l'eau se trouve renforcée et que  $B_i$  est fortement positif. Il est donc normal que de tels ions créent une structure plus résistante à la dégradation thermique.

#### 4. VISCOSITE DES SOLUTIONS EN MILIEUX HYDROORGANIQUES

L'étude de la solvation s'est limitée à ses débuts à celle des propriétés des solutions aqueuses d'électrolytes. L'intérêt s'est porté ensuite sur le comportement des électrolytes en solutions non aqueuses et en solvants mixtes,



l'ion étant utilisé comme "indicateur interne" des propriétés physico-chimiques du mélange. La plupart des travaux sur les solvants mixtes se sont fait en milieux hydroorganiques. En effet, l'addition d'un solvant organique miscible à l'eau est une opération susceptible d'apporter des renseignements précieux sur la façon dont est modifiée la couche d'hydratation d'un ion ou d'une molécule neutre. L'étude de la structure de ces solutions et de la solvation des ions qui y sont dissous utilise essentiellement trois techniques différentes :

- Détermination des grandeurs thermodynamiques de transfert ( $\Delta H_t$  ,  $\Delta G_t$  ,  $\Delta S_t$  ,  $\Delta V_t$  ,  $\Delta C_p$ )

- Mesures spectroscopiques  
(RMN, IR, UV, visible, RPE)

- Mesures de grandeurs de transport.

Relativement peu de travaux ont été entrepris sur les propriétés de transport dans les solvants mixtes et plus particulièrement dans le domaine de la viscosité. Si l'on excepte la dernière décennie, la plupart des auteurs qui ont abordé l'étude du coefficient B de viscosité des électrolytes en mélange hydroorganique sont cités dans la revue de PADOVA (<sup>75</sup>) qui traite de la solvation en milieu non aqueux et mixtes.

Le travail le plus complet dans ce domaine a été publié par FEAKINS et al. (<sup>76</sup>) qui ont étudié les chlorures alcalins en milieu eau-méthanol. Les variations du coefficient B des solutés en fonction du pourcentage en poids de méthanol de 0 à 40% (cf. Fig. 2) montrent que si l'on excepte le cas de LiCl dont le coefficient B semble rester constant de 0 à 20%, les autres électrolytes présentent un minimum aux environs de 20% en poids de méthanol. Autrement dit, les sels sont des promoteurs plus faibles ou des briseurs plus forts dans les mélanges à 20% que dans l'eau. L'interprétation donnée par



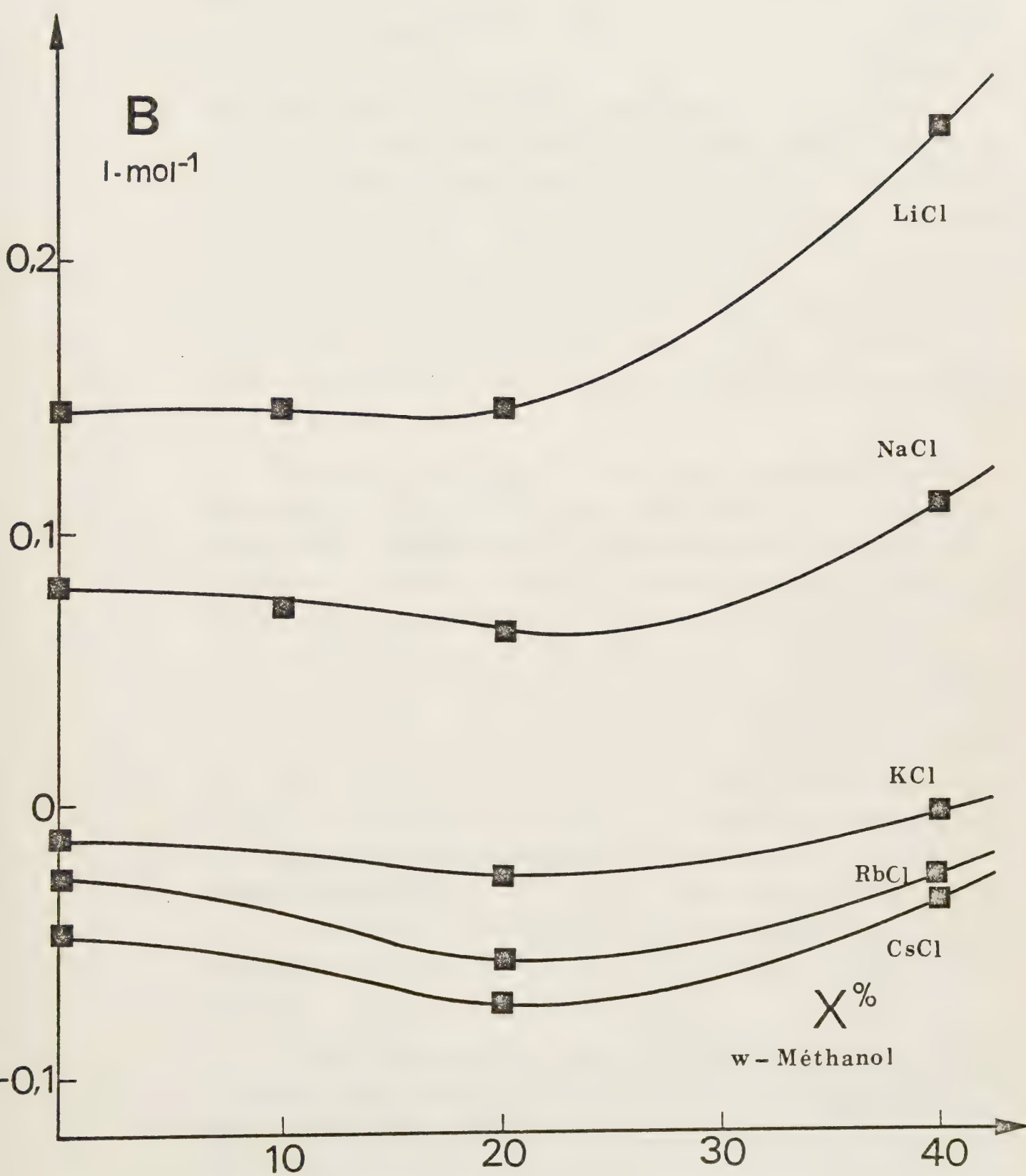


Fig. 2





ces auteurs (<sup>76</sup>) est que les effets structuraux résultent comme nous l'avons vu en milieu aqueux de la compétition entre la structure propre du solvant (réseau tridimensionnel) peu modifié par le cosolvant dans la zone riche en eau, et le champ électrique de l'ion qui tend à imposer un ordre à symétrie sphérique. Le fait que B soit plus faible indique que la zone (B) de FRANK et WEN est plus importante c'est-à-dire que la compétition est plus forte. Le degré d'ordre à courte distance du réseau tridimensionnel est donc plus grand à 20% que dans l'eau. Cette interprétation est en accord avec le modèle proposé par FRANKS et IVES concernant la structure des mélanges hydroalcooliques riches en eau (<sup>77</sup>).

L'expérience semble prouver que les ions monoatomiques dont la densité de charge est faible à la surface ne donnent des coefficients B négatifs que dans les solvants fortement associés à structure tridimensionnelle comme l'eau (<sup>78</sup>), la formamide (<sup>79,80</sup>), l'acide sulfurique (<sup>54</sup>), le glycérol (<sup>81,82</sup>), ou les mélanges de solvants dans la zone riche en eau de structure identique comme eau-méthanol (<sup>73,76,83,84,85</sup>), eau-DMSO (<sup>86</sup>), eau-éthanol (<sup>83,86,87,82</sup>) etc... Par contre, dans les solvants aprotiques non polaires les coefficients B des ions à faible densité de charge sont fortement positifs comme le prouvent les mesures faites dans la N-méthylformamide (<sup>89</sup>), l'acétone (<sup>90</sup>), la N-méthylpropionamide (<sup>91</sup>), etc... Dans les mélanges aqueux de ces solvants, on n'observe plus de minimum comme le montrent KBr dans eau-urée (<sup>80</sup>), KCl dans eau-dioxanne (<sup>92</sup>), etc...

Nous avons déjà vu par ailleurs (II-1.3) que des corrélations intéressantes entre les contributions ioniques du coefficient B de JONES-DOLE et celles des grandeurs thermodynamiques ont été mises en évidence dans l'eau (<sup>56</sup>). Le



critère de séparation le plus couramment utilisé en milieu aqueux pour attribuer à chaque ion sa contribution propre est :

$$B_{K^+} = B_{Cl^-} = B_{KCl} / 2$$

En milieu non aqueux, le critère de séparation est généralement différent. Celui que l'on retrouve le plus souvent est l'égalité des coefficients B ioniques de l'isoamyl-butyl-ammonium et du tétra phénylborate

$$B_{i-Am_3BuN^+} = B_{BPh_4^-} = B_{i-Am_3BuNBPh_4} / 2$$

Ce critère est basé sur le fait que les deux ions sont de taille identique, et sur l'hypothèse qu'ils ne sont pas solvatés étant donné la faible densité de charge à leur surface. Il a été utilisé pour des ions en solution dans les mélanges eau-DMSO (<sup>93</sup>), le sulfolane (<sup>94</sup>) et le HMPT (<sup>95</sup>). C'est par contre sur la base du critère de KRUMGAL'Z (<sup>55</sup>) que la corrélation de NIGHTINGALE entre les contributions ioniques de B et de l'entropie molaire de solvation des chlorures alcalins dans la formamide a été récemment mise en évidence par GORDON et al. (<sup>96</sup>). Si on veut par exemple essayer de voir si cette corrélation est également vérifiée dans le mélange eau-méthanol de 0 à 40% en poids de méthanol, on s'aperçoit que malgré les nombreuses mesures de grandeurs thermodynamiques effectuées dans ce domaine, les résultats sont trop souvent décousus ou contradictoires (<sup>97</sup> à <sup>101</sup>).

On peut donc dire en conclusion que les résultats dont nous disposons à l'heure actuelle sont trop fragmentaires pour pouvoir comparer, dans un nombre de cas suffisant, la propriété de transport qui nous intéresse avec les propriétés thermodynamiques correspondantes. Ceci nous a incité à étudier plus particulièrement la viscosité des ions monoatomiques les plus simples dans les mélanges eau-TBA dont les grandeurs thermodynamiques ont été étudiées dans notre laboratoire.



# C H A P I T R E   I I I

## ETUDE DE LA VISCOSITE DE SYSTEMES TERNAIRES EAU-TBA -ELECTROLYTE A L'AIDE DU FORMALISME DE JONES-DOLE

### 1. SYSTEMES EAU-TBA-HALOGENURES ALCALINS

#### 1. 1. COEFFICIENTS B DE VISCOSITE DES HALOGENURES ALCALINS DANS LES MELANGES EAU-TBA

Pour commencer ce travail, nous nous sommes proposés d'entreprendre une étude semblable à celle effectuée par FEAKINS et al. : c'est-à-dire la détermination du coefficient B de viscosité des halogénures alcalins dans un mélange hydroorganique. Dans l'espoir d'obtenir des effets plus marqués dans la zone riche en eau, nous avons choisi les mélanges eau-TBA dont le pourcentage en poids X varie de 0 à 40%, mélanges que nous connaissons bien par ailleurs. La concentration est exprimée par le nombre de moles d'électrolyte dans 1000 g de solvant mixte.

Les valeurs des coefficients B des divers solutés en fonction du pourcentage en poids d'alcool sont consignées dans le Tableau 1 et les variations correspondantes sont représentées sur la Figure 3. Pour l'ensemble des sels, qu'ils soient promoteurs ou briseurs, on observe de façon





TABLEAU 1

COEFFICIENTS B ( $\text{l.mol}^{-1}$ ) DES HALOGENURES ALCALINS DANS LES MELANGES EAU-TBA

|      | 0      | 10 %   | 15 %   | 20 %   | 25 %   | 30 %   | 35 %   | 40 %   |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| HCl  | 0,062  | 0,027  | 0,010  | 0,016  | 0,027  | 0,038  | 0,050  | 0,053  |
| LiCl | 0,138  | 0,130  | 0,128  | 0,124  | 0,122  | 0,146  | 0,176  | 0,214  |
| NaCl | 0,079  | 0,060  | 0,036  | 0,009  | 0,002  | 0,024  | 0,040  | 0,051  |
| KCl  | -0,014 | -0,035 | -0,065 | -0,096 | -0,100 | -0,086 | -0,067 | -0,053 |
| RbCl | -0,037 | -0,061 | -0,090 | -0,124 | -0,128 | -0,119 |        | -0,084 |
| CsCl | -0,050 | -0,075 | -0,110 | -0,141 | -0,144 | -0,135 |        | -0,104 |
| KI   | -0,083 | -0,143 | -0,180 | -0,194 | -0,198 | -0,192 | -0,186 | -0,178 |
| KBr  | -0,049 | -0,079 | -0,117 | -0,139 | -0,142 | -0,135 |        | -0,119 |





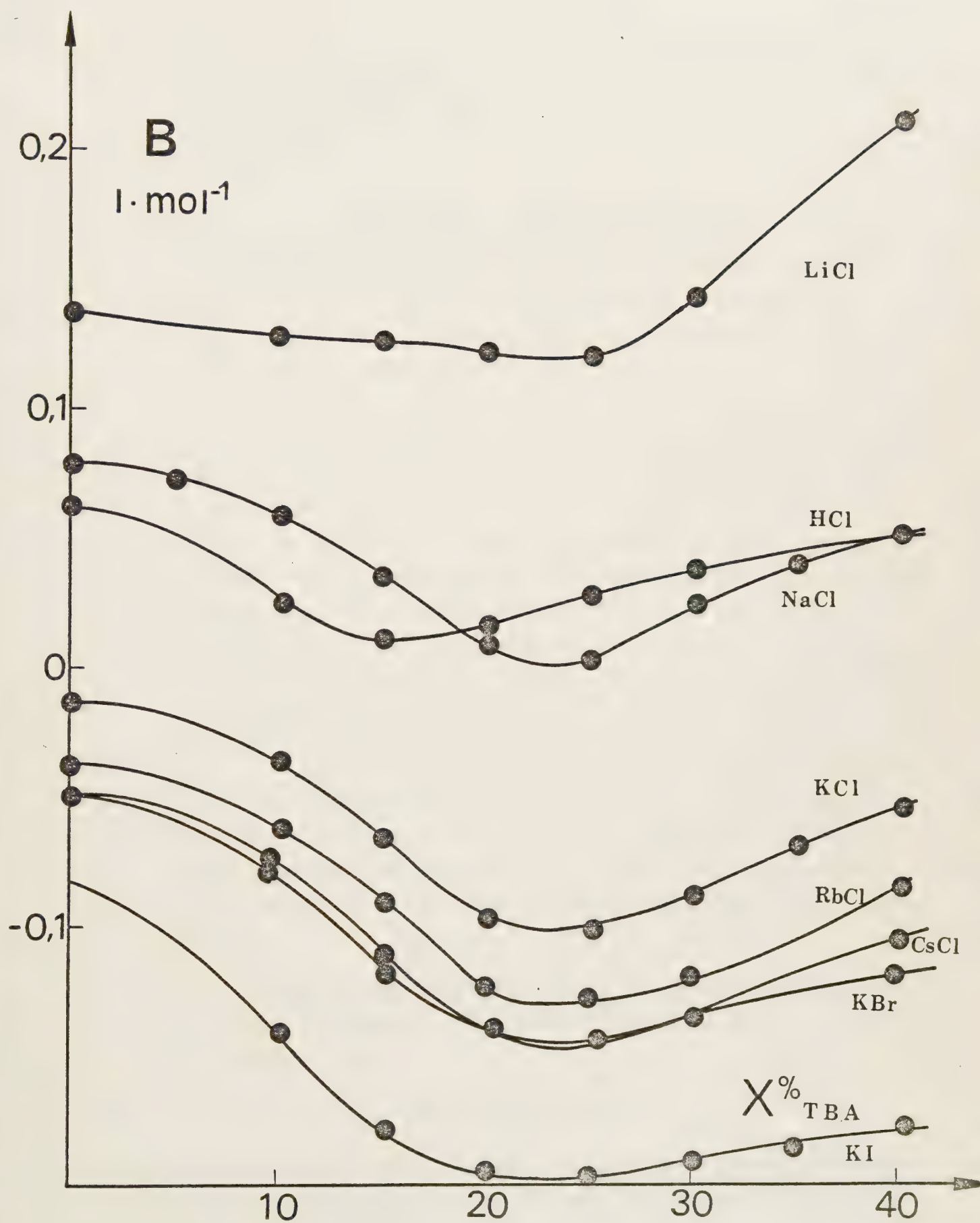


Fig. 3



plus marquée que dans les mélanges eau-méthanol, un minimum pour une composition  $X_m$  comprise entre 20 et 25 %. On peut donc tirer des conclusions semblables à celles des auteurs précités (<sup>76</sup>) :

- Le mélange eau-TBA est plus structuré à la concentration en TBA correspondant au minimum des graphes  $B = f(X)$  que dans l'eau pure. Cette interprétation est confirmée par le fait que les entropies de transfert  $\Delta S_{t(w \rightarrow w+TBA)}^\ominus$  des chlorures alcalins présentent un maximum à peu près au même endroit (cf. Fig.1).

- Les différences entre les coefficients B des électrolytes respectifs sont plus grandes dans les mélanges correspondant au minimum de chacun des graphes que dans l'eau. En plus de "l'effet de structure" des ions, il y aurait un "effet de volume" qui interviendrait lorsqu'une molécule d'eau appartenant à la cosphère de l'ion est remplacée par une molécule de TBA dont le volume est plus important. Cet effet de volume agirait en-deçà du minimum dans le sens inverse de l'effet de structure, et s'opposerait surtout pour les petits ions à la diminution de la valeur de B. Sur la Figure 4, représentant les variations de  $\Delta B_{t(w \rightarrow w+TBA)}$ , on peut voir en effet que les minima sont d'autant plus prononcés que le volume du cation augmente. Une analyse de la Figure 5 qui représente la variation homologue des halogénures de potassium montre que les conclusions que l'on peut en tirer sont tout à fait identiques.

Si on admet que l'hypothèse classique de séparation des contributions ioniques du coefficient B d'un électrolyte dans l'eau :

$$B_{K^+} = B_{Cl^-} = B_{KCl}/2$$

reste valable dans les milieux hydroorganiques riches en eau, on peut obtenir pour chacun des mélanges eau-TBA :



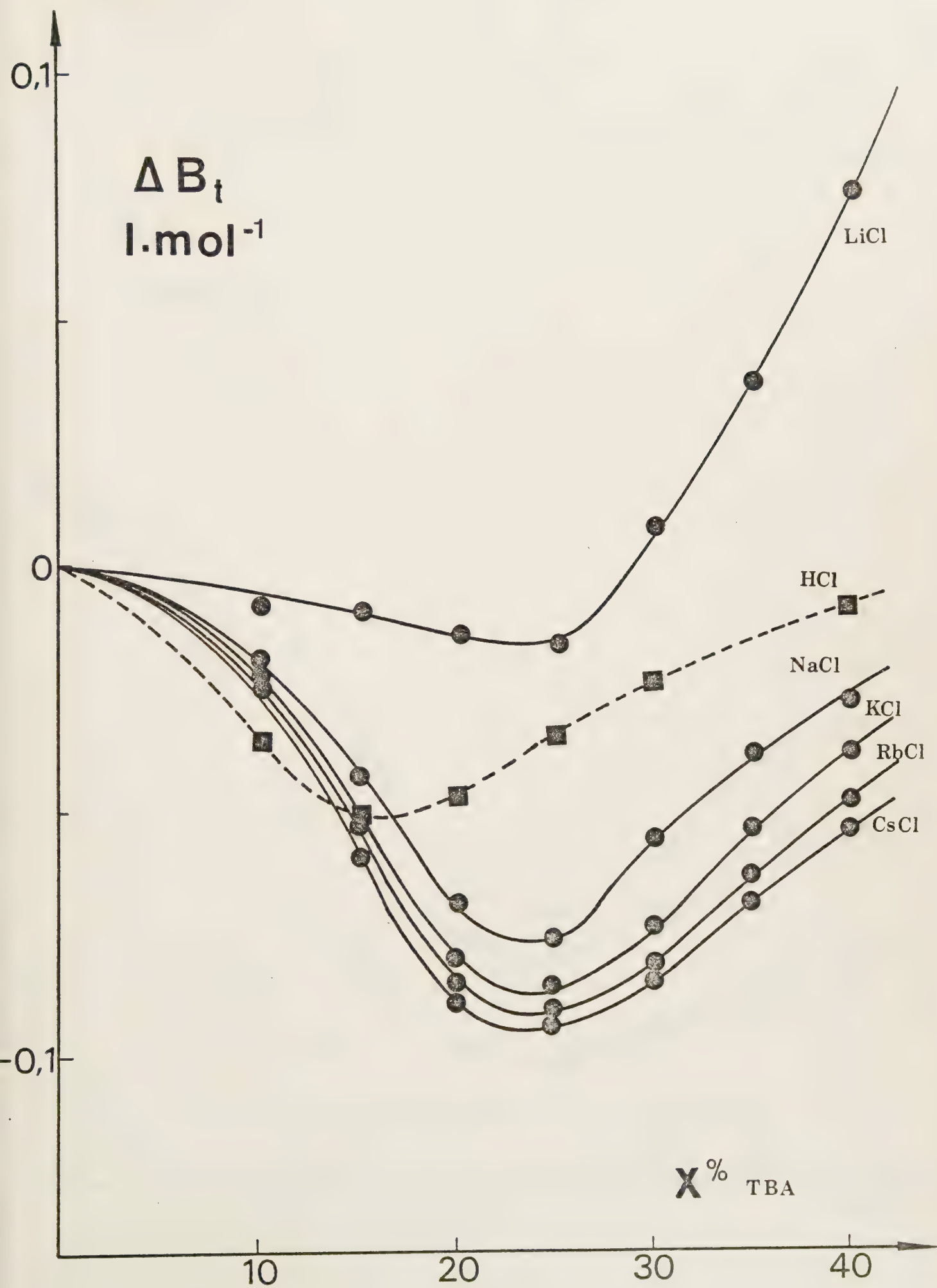


Fig. 4





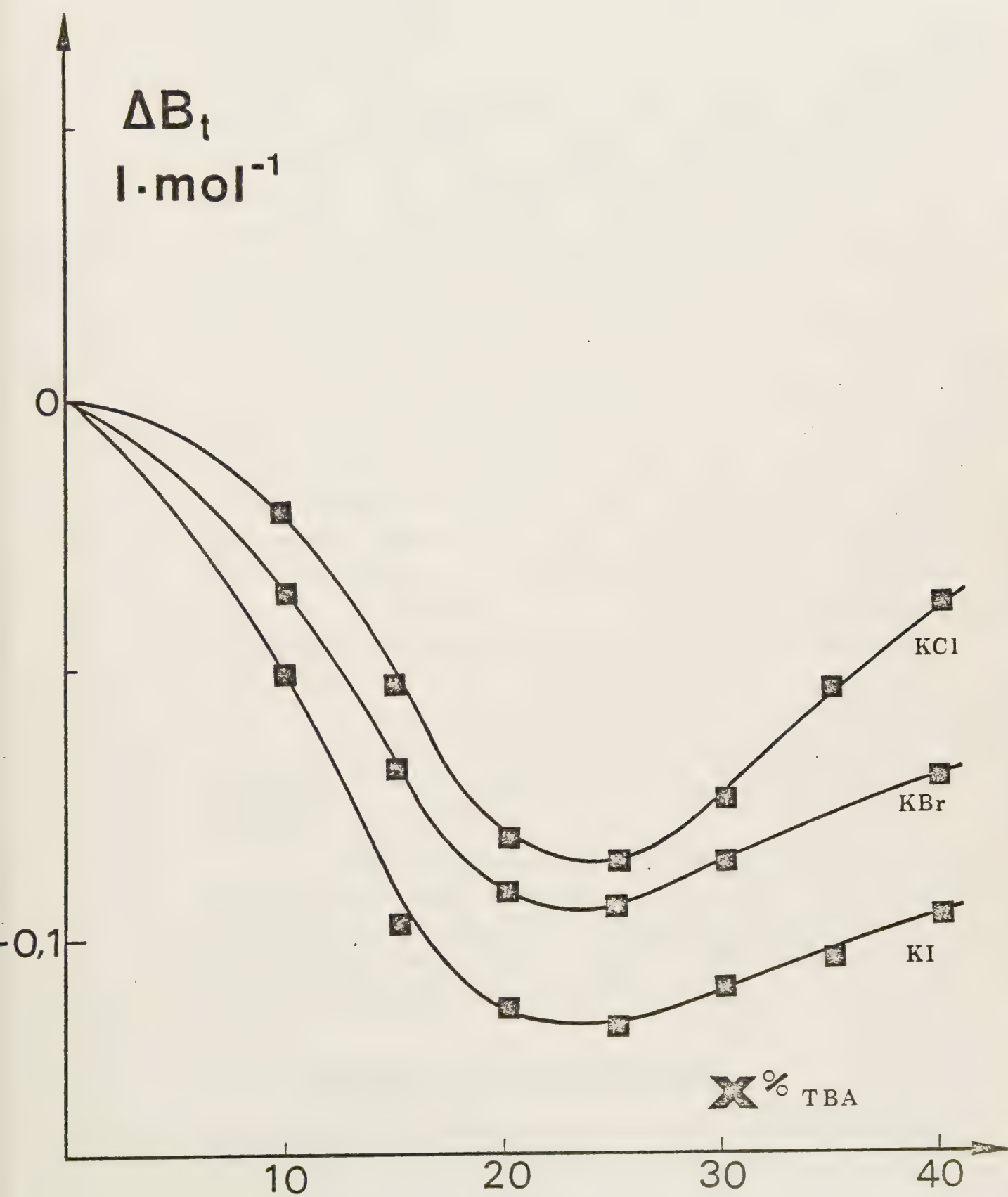


Fig. 5



les coefficients  $B$  ioniques des cations alcalins et des anions halogénures. Les valeurs de ces coefficients sont reportées dans le Tableau 2, et la Figure 6 donne les variations de  $B_i$  en fonction du pourcentage en poids de TBA. On peut remarquer que la courbe  $B_{Li+} = f(X)$  ne présente pas de minimum dans la zone étudiée. Ce résultat pourrait s'expliquer par l'effet de volume des molécules de TBA liées à la cosphère de cet ion comme nous l'avons vu plus haut. Une autre constatation s'impose : les gros anions briseurs ( $Br^-$  et  $I^-$ ) ont un comportement original en ce sens que leur coefficient  $B$  est minimum un peu au-delà de  $X = 15 \%$ . Selon JUILLARD (<sup>36</sup>), seule l'action des gros ions briseurs en tant qu'indicateurs de la structure de ce mélange serait caractéristique. En effet, si l'on s'appuie sur le modèle du pseudo-clathrate (<sup>22</sup>), les gros ions briseurs détruiraient sa structure, tandis que les petits ions pourraient remplir les "trous" vacants sans la modifier de façon appréciable; son maximum serait alors situé entre 15 et 20 %. La complexité de la structure de ce mélange "expliquerait" le comportement marginal de HCl ou de  $H^+$  (cf. Figures 4 et 6.), dont le minimum de la courbe  $\Delta B_t = f(X)$  se situe à une composition nettement inférieure à celle des autres électrolytes. Sur la Figure 1, on a pu remarquer la même originalité quant au comportement des entropies de transfert.

On peut dire enfin que les coefficients  $B_{Br+}$  et  $B_{I-}$  restent à peu près constants au delà de  $X = 15 \%$  environ. A notre avis, ce fait n'a rien de significatif; l'hypothèse de séparation envisagée au départ n'est sans doute plus valable en dehors de la zone riche en eau.

## 1. 2. VARIATIONS DE B AVEC L'ENTROPIE

Il s'agit maintenant de voir si la corrélation de NIGHTINGALE reste valable en milieu mixte.



TABLEAU 2

COEFFICIENTS B ( $1.\text{mol}^{-1}$ ) DES CATIONS ALCALINS ET DES ANIONS HALOGENURES  
DANS LES MELANGES EAU-TBA

|               | 0      | 10 %   | 15 %   | 20 %   | 25 %   | 30 %   | 35 %   | 40 %   |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\text{H}^+$  | 0,069  | 0,044  | 0,043  | 0,064  | 0,077  | 0,081  | 0,083  | 0,079  |
| $\text{Li}^+$ | 0,145  | 0,147  | 0,160  | 0,172  | 0,172  | 0,189  | 0,209  | 0,240  |
| $\text{Na}^+$ | 0,086  | 0,077  | 0,068  | 0,057  | 0,052  | 0,067  | 0,073  | 0,077  |
| $\text{K}^+$  | -0,007 | -0,017 | -0,032 | -0,048 | -0,050 | -0,043 | -0,033 | -0,026 |
| $\text{Rb}^+$ | -0,030 | -0,043 | -0,057 | -0,076 | -0,078 | -0,076 |        | -0,057 |
| $\text{Cs}^+$ | -0,043 | -0,057 | -0,077 | -0,093 | -0,094 | -0,092 |        | -0,077 |
| $\text{Cl}^-$ | -0,007 | -0,017 | -0,032 | -0,048 | -0,050 | -0,043 | -0,033 | -0,026 |
| $\text{Br}^-$ | -0,042 | -0,061 | -0,084 | -0,091 | -0,092 | -0,092 |        | -0,092 |
| $\text{I}^-$  | -0,076 | -0,125 | -0,147 | -0,146 | -0,148 | -0,149 | -0,152 | -0,151 |



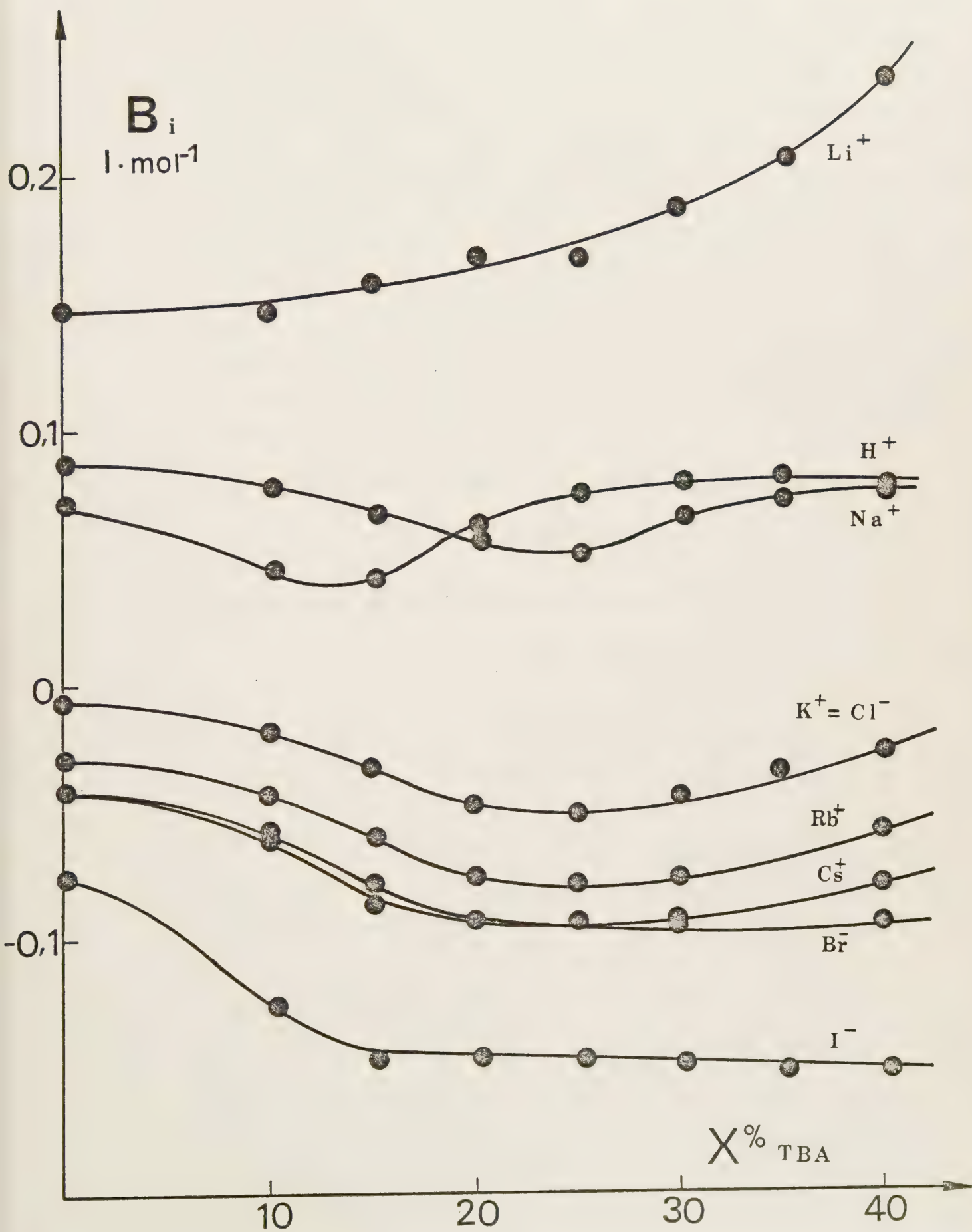


Fig. 6





Les valeurs des entropies molaires de transfert des halogénures alcalins dans les différents mélanges  $\Delta S_{t(w \rightarrow w + TBA)}^\ominus$  peuvent se calculer à l'aide des valeurs de  $\Delta H_t^\ominus$  (<sup>32</sup>) et  $\Delta G_t^\ominus$  (<sup>31</sup>) de la littérature. Le Tableau 3 donne dans les mêmes mélanges, les valeurs des entropies de solvation molaires correspondantes calculées à partir des résultats précédents et des entropies d'hydratation  $\Delta S_h^\ominus$  (<sup>102</sup>). Les courbes  $B = f(\Delta S_s^\ominus)$  sont toutes des droites qui sont disposées selon deux faisceaux (cf. Figures 7 et 8). De 0 à 20 %, les droites de pentes croissantes ont pour pôle le point  $M_1(-180, 0,12)$ . De 25 à 40 %, les pentes sont toujours croissantes mais cette fois autour du pôle  $M_2$  de coordonnées  $(-140, -0,04)$ .

Nous avons vu que l'on peut écrire dans l'eau :

$$w_{B_E} = w_a \Delta S_h^\ominus + w_b \quad \text{\{III. 1\}}$$

Dans les mélanges eau-TBA de composition X on a :

$$x_{B_E} = (a + \alpha X) \Delta S_s^\ominus + (b + \beta X) \quad \text{\{III. 2\}}$$

Un traitement par les moindres carrés montre que :

$$\beta = -0,8 \text{ l.mol}^{-1} \text{ quel que soit X}$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} a = w_a = -2,25 & 10^{-3} \text{ l.J}^{-1} \text{ K} \\ \alpha = 3,5 & 10^{-3} \text{ l.J}^{-1} \text{ K} \\ b = w_b = 0,34 & \text{ l.mol}^{-1} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{dans l'eau et tous les} \\ \text{mélanges tels que } X \leq X_m \end{array}$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} a = -1,75 & 10^{-3} \text{ l.J}^{-1} \text{ K} \\ \alpha = 5,0 & 10^{-3} \text{ l.J}^{-1} \text{ K} \\ b = -0,31 & \text{ l.mol}^{-1} \end{array} \right. \quad \text{pour } X_m \leq X \leq 0,4$$



TABLEAU 3

ENTROPIES MOLAIRES DE SOLVATATION DES HALOGENURES ALCAINS DANS LES MELANGES EAU-TBA

$\overline{\Delta S}_g^\ominus$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

|      | $\overline{\Delta S}_h^\ominus$ | 5 %  | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % | 35 % | 40 % |
|------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| HCl  | -207                            | -204 | -201 | -199 | -201 | -207 | -213 | -220 | -226 |
| LiCl | -217                            | -219 | -215 | -214 | -213 | -212 | -215 | -219 | -224 |
| NaCl | -186                            | -185 | -183 | -179 | -172 | -171 | -177 | -180 | -184 |
| KCl  | -150                            | -149 | -148 | -143 | -138 | -138 | -141 | -146 | -152 |
| RbCl | -138                            | -137 | -136 | -132 | -127 | -127 | -130 | -135 | -141 |
| CsCl | -135                            | -134 | -132 | -129 | -126 | -126 | -130 | -135 | -141 |
| KI   | -112                            | -109 | -105 | -101 | -100 | -104 | -110 | -117 | -124 |
| KBr  | -135                            | -134 | -132 | -129 | -125 | -126 | -130 | -135 | -142 |



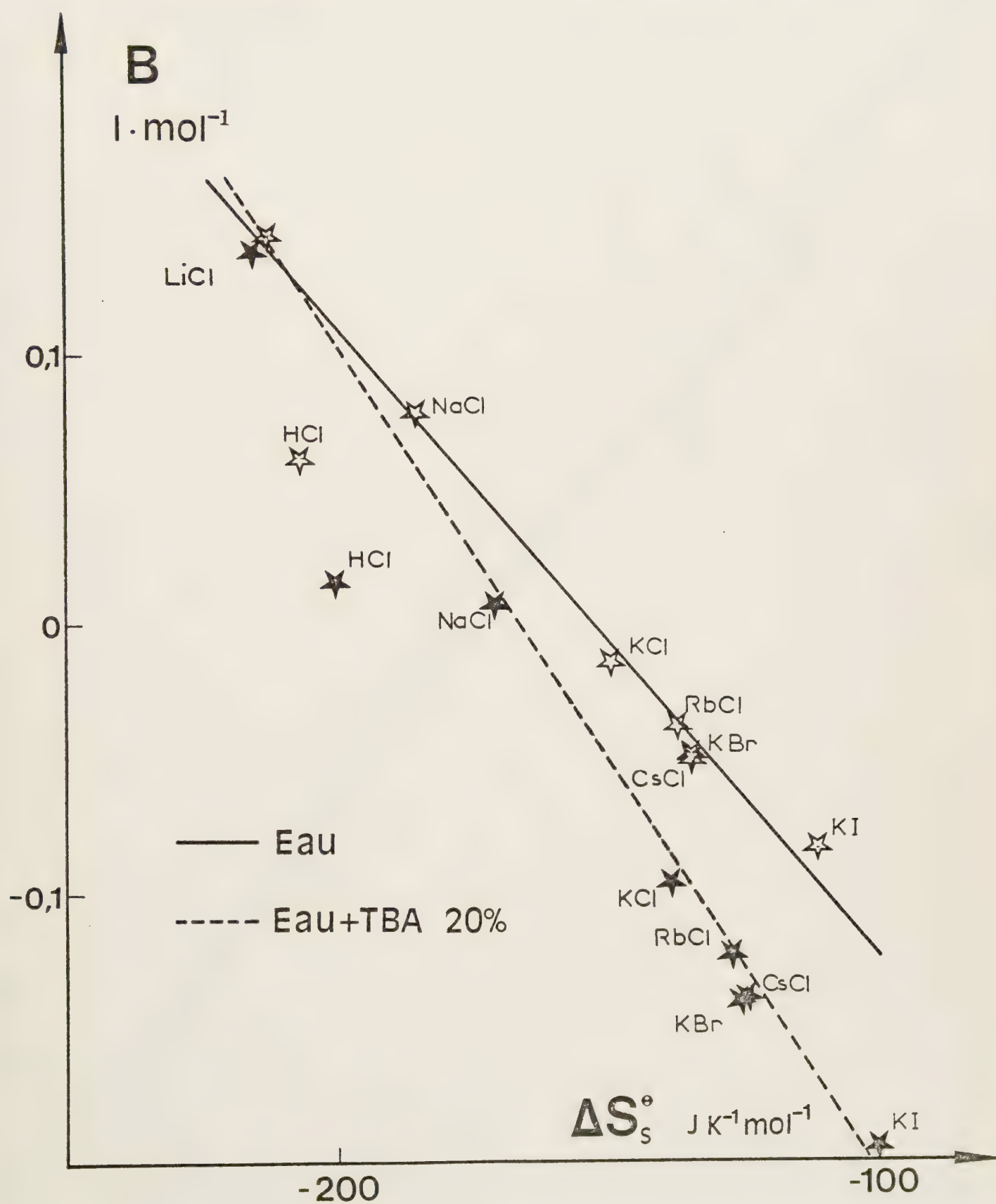


Fig. 7





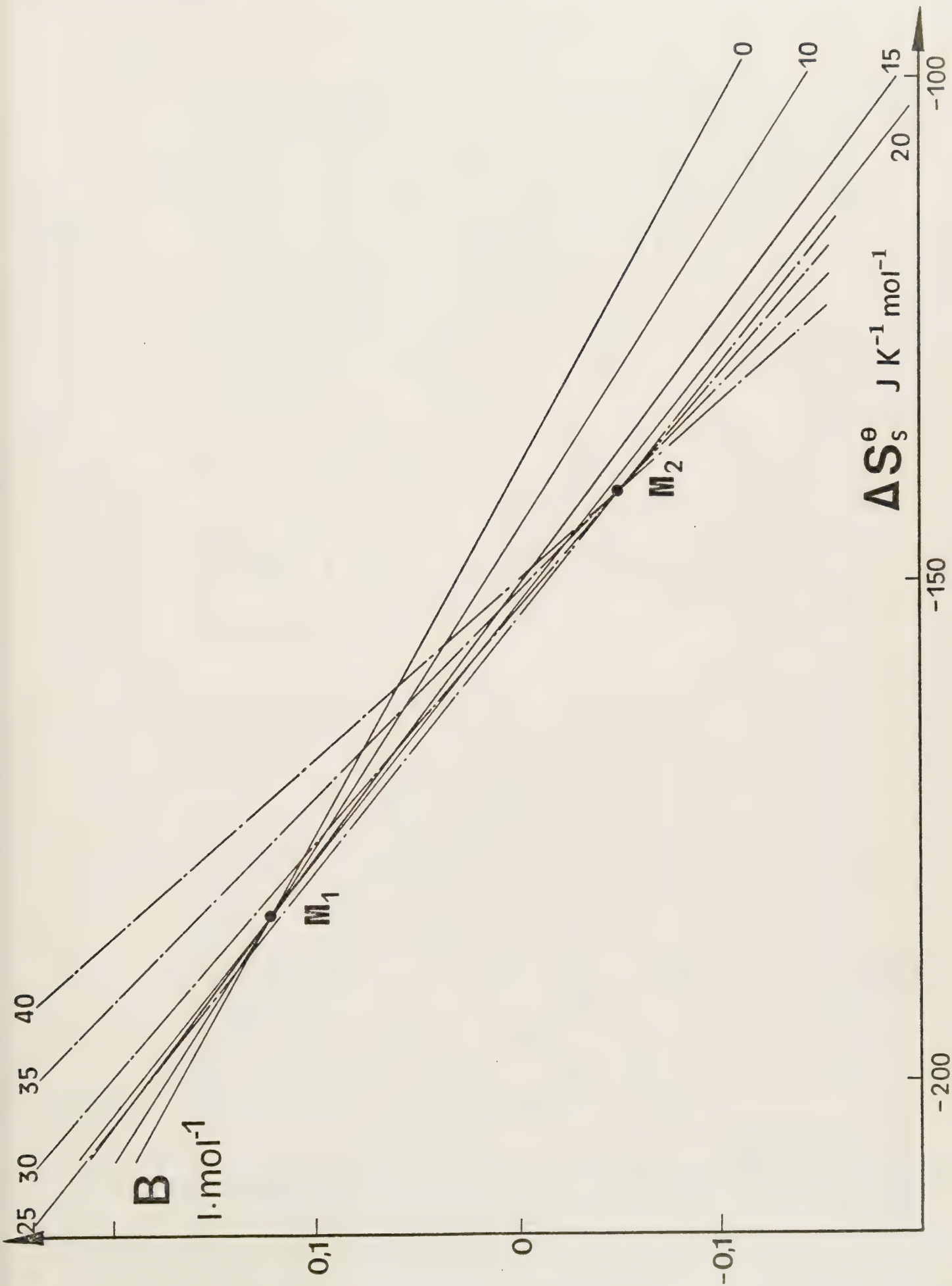


Fig. 8



L'expression {III. 2} représente bien l'équation d'un faisceau de droites à deux pôles dont le paramètre est  $X$ . La droite  $a + \alpha X = f(X)$  (cf. Figure 9) présente un changement de pente au voisinage de  $X = X_m$  ; il en est de même pour  $b + \beta X = g(X)$ . En conséquence, lorsque  $X$  varie, les pentes et les ordonnées à l'origine de  $B = f(\Delta S_s^\ominus)$  varient de façon continue en-deçà et au-delà de  $X_m$  ; par contre elles présentent une discontinuité pour  $X = X_m$ . Ce comportement est à rapprocher avec celui de la relation linéaire obtenue par MOREL et al. (<sup>30</sup>) entre les enthalpies et les entropies de dissociation des acides carboxyliques dans les mêmes mélanges. Pour des compositions inférieures à 25 % en poids de TBA, la pente de la droite  $\Delta H_d^\ominus = f(\Delta S_d^\ominus)$  est différente de celle obtenue à des compositions supérieures. Ces auteurs considèrent que dans la zone riche en eau ( $X < 20$  %), le mélange a à peu près le même comportement que l'eau, tandis qu'il se conduit au-delà de cette zone de façon totalement différente.

La discontinuité de la structure du mélange est également mise en relief si on trace les graphes  $\Delta B_t = f(\Delta S_t^\ominus)$ . On obtient là encore deux droites de pentes différentes (cf. Figures 10 et 11) suivant que la composition est inférieure ou supérieure à  $X_m$ . Ce résultat qui n'est pas déductible des équations {III. 1} et {III. 2} indique également que la structure du mélange est très nettement différenciée de part et d'autre de la composition  $X_m$ . L'examen de la série des chlorures alcalins nous permet de constater que l'angle orienté formé par les deux droites obtenues croît lorsque le volume de l'ion alcalin augmente. Nous avons abordé en premier lieu l'étude de NaCl (<sup>103</sup>). L'angle est très faible dans ce cas particulier, ce qui a pu nous faire penser que la corrélation était linéaire de 0 à 40 %.

En conclusion, on peut dire que le coefficient  $B$  de viscosité est proportionnel à l'entropie de solvatation quel



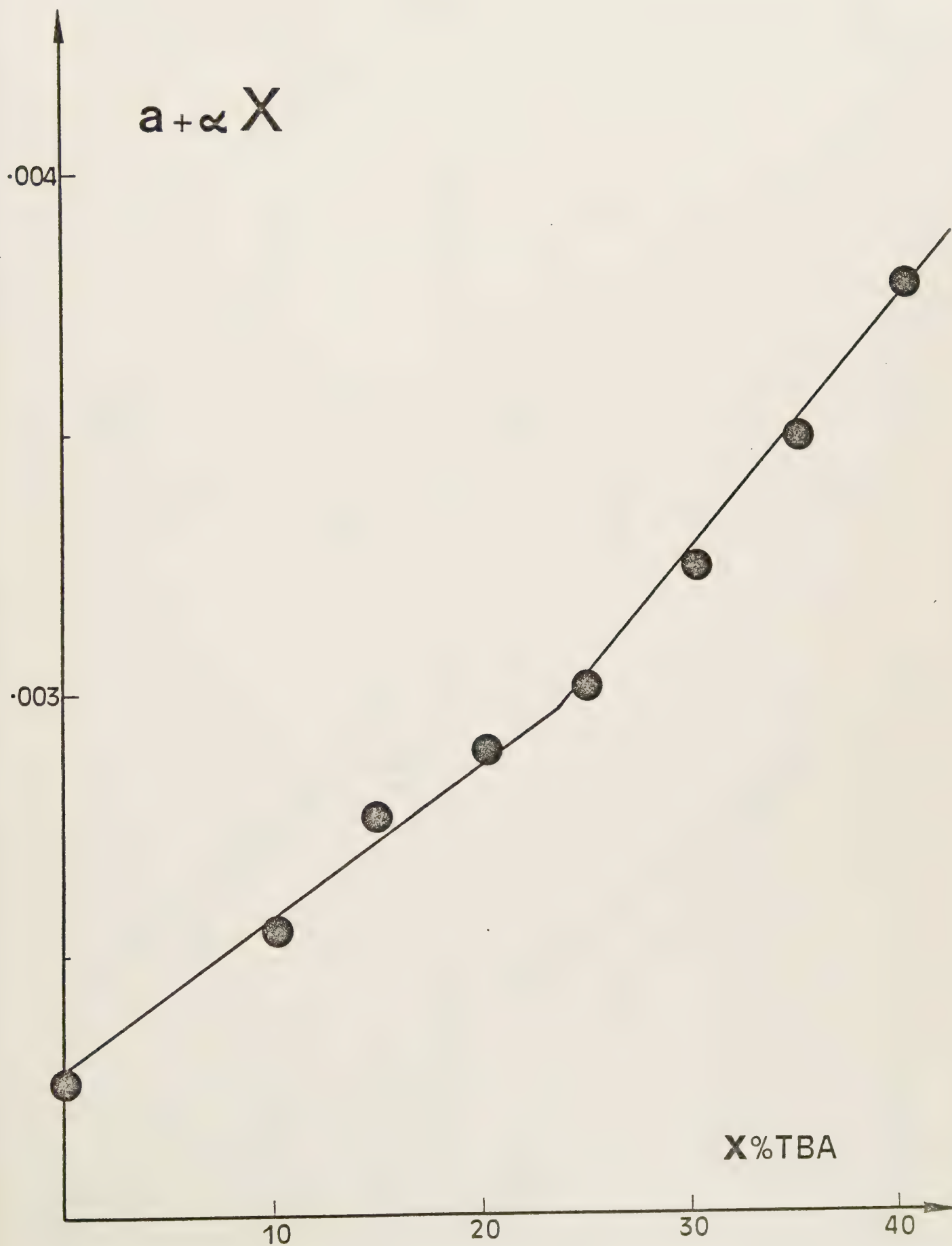


Fig. 9



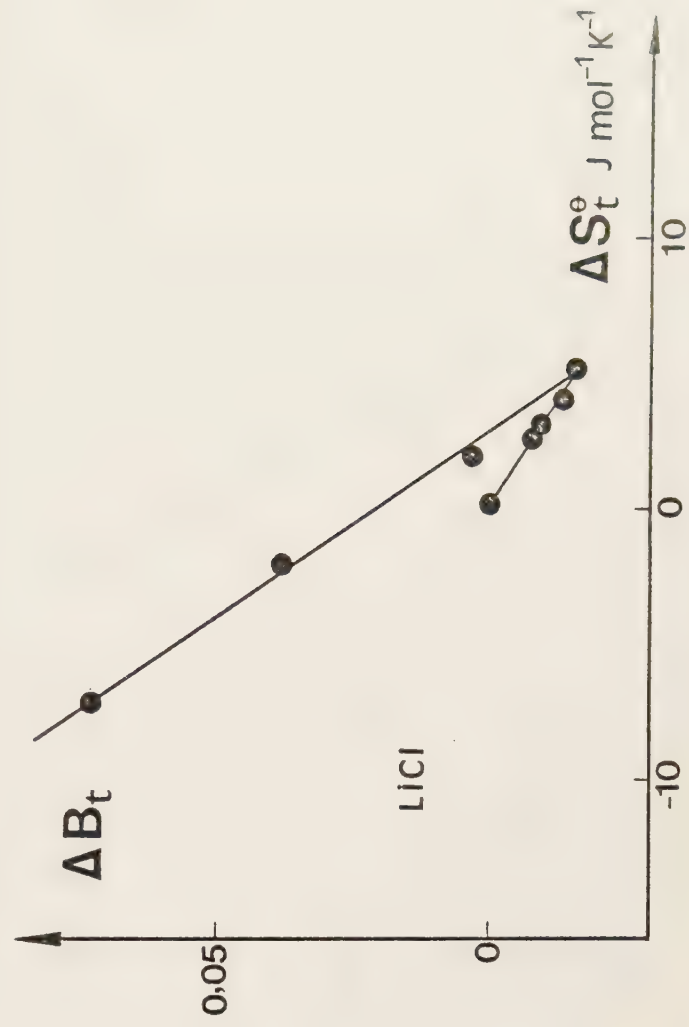
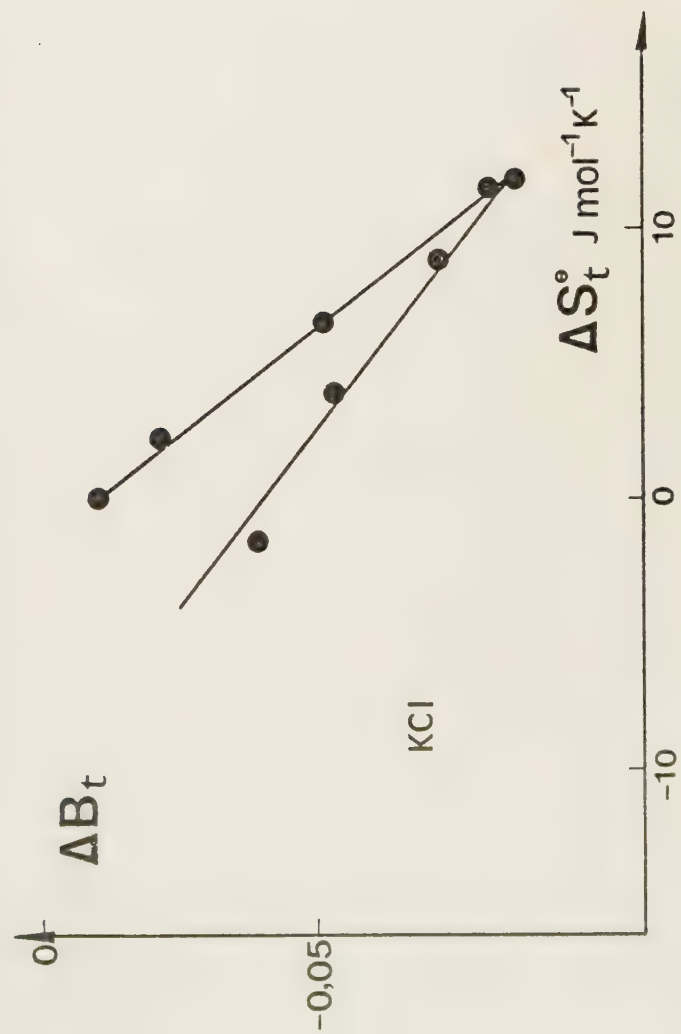
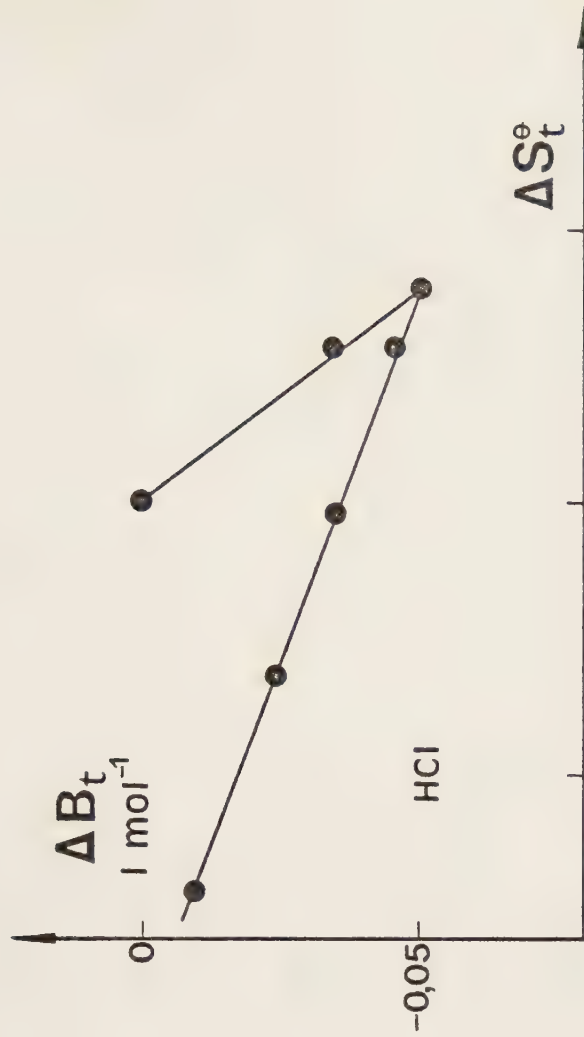
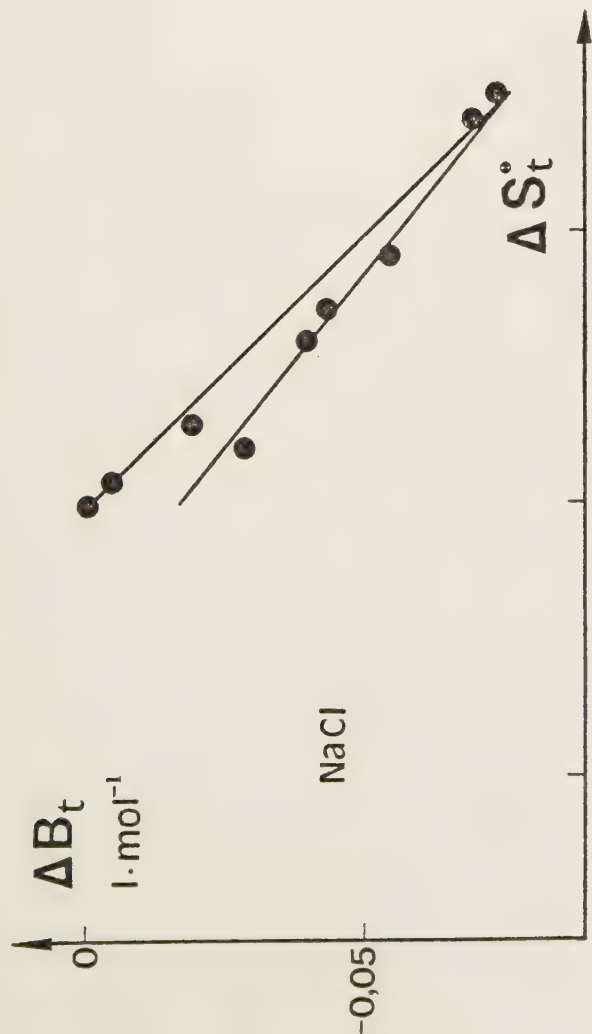


Fig. 10





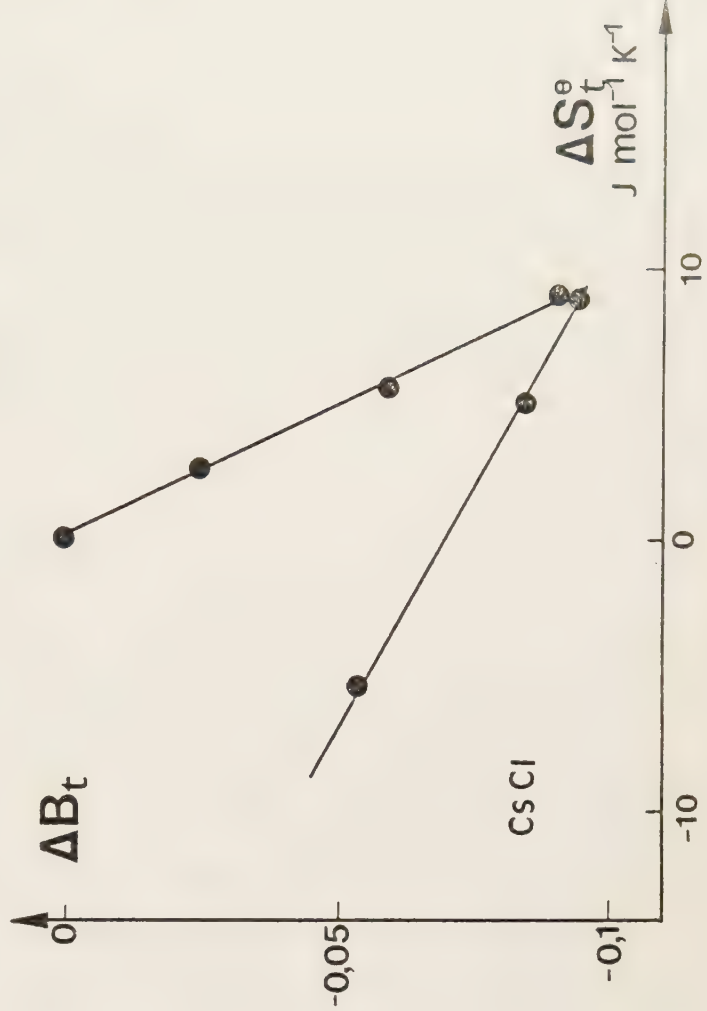
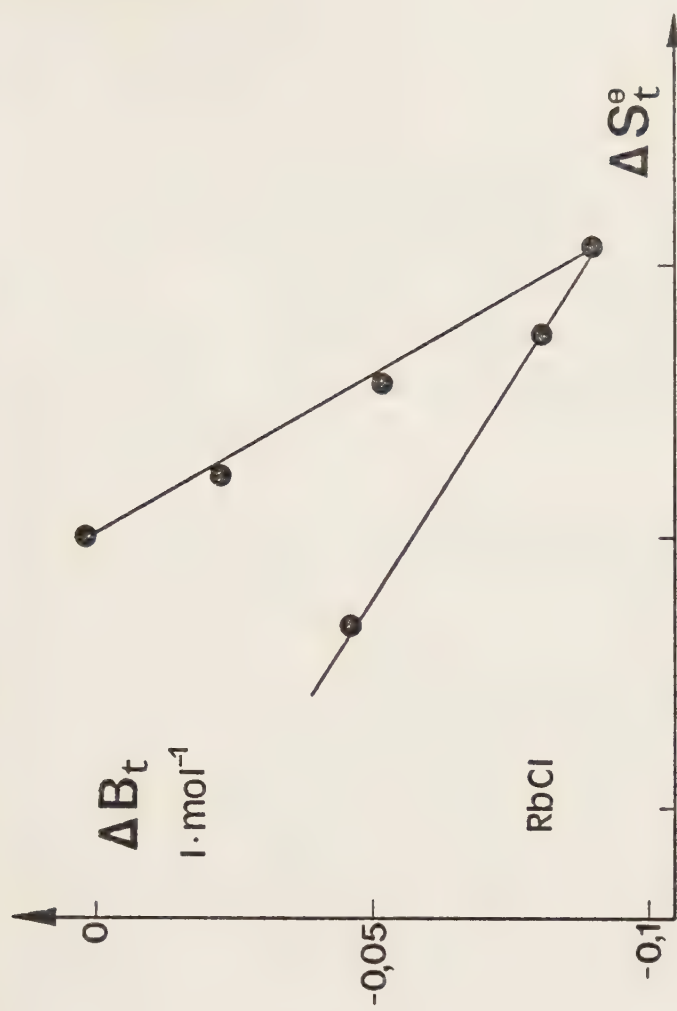
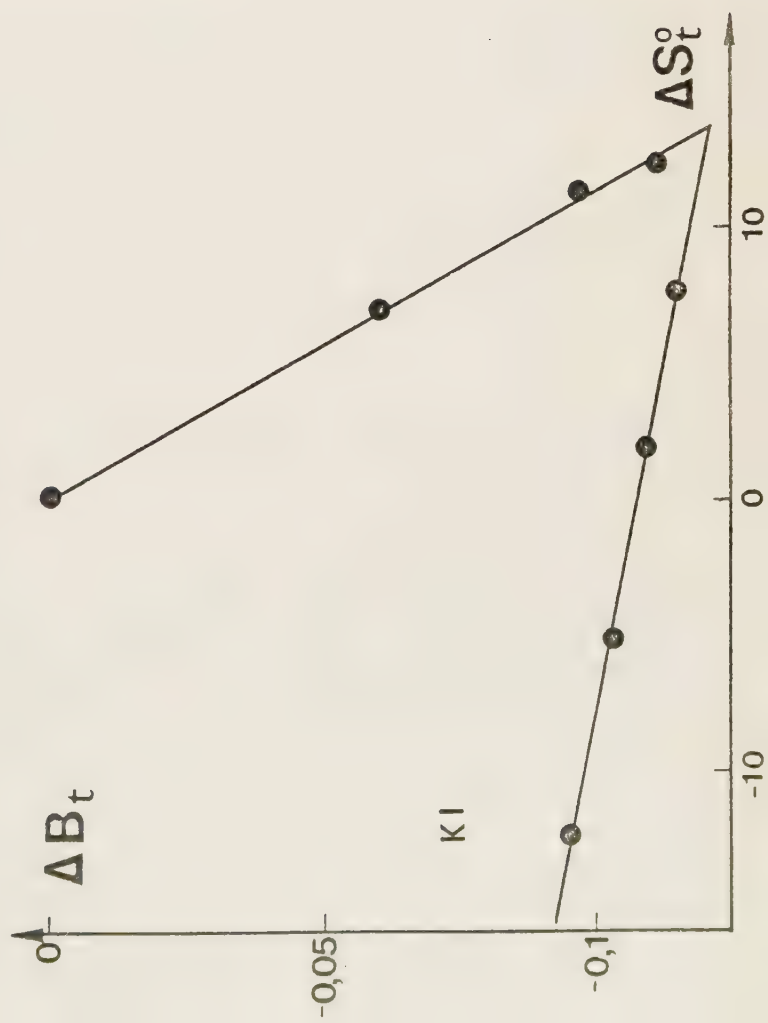
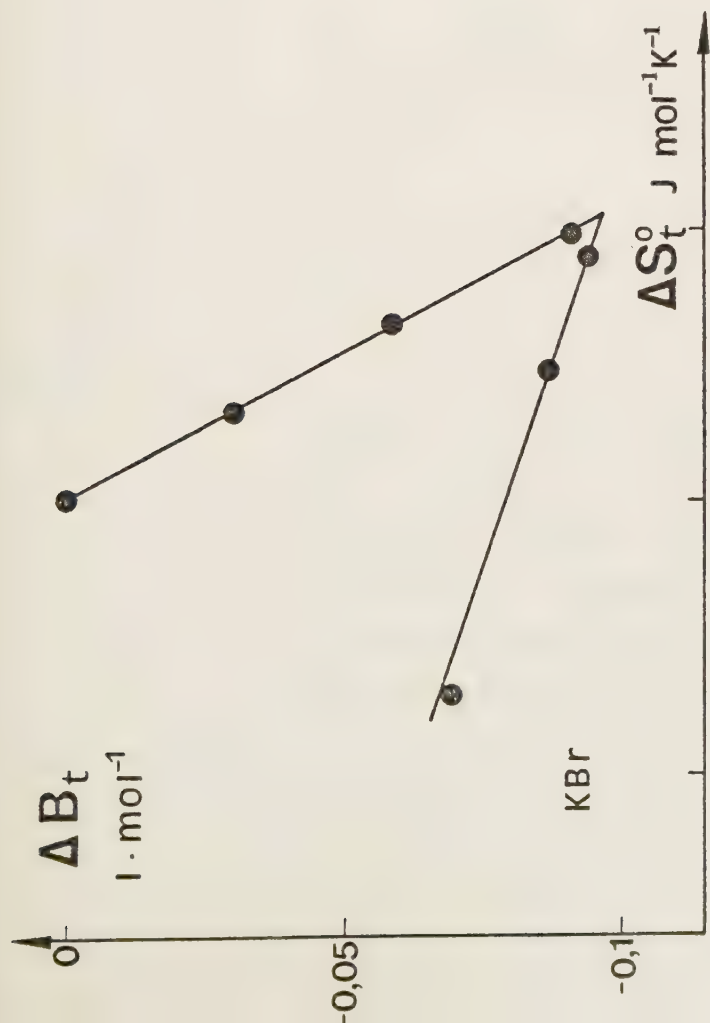


Fig. 11



que soit le solvant. De plus, nous avons vu que dans le cas d'un mélange, dont fait varier la composition de façon continue, la variation continue puis discontinue de la constante de proportionnalité semblent refléter les changements de structure du milieu.

### 1. 3. CORRELATIONS $B = f(V)$

#### 1. 3. 1. CAS DE L'EAU

Examinons maintenant les relations qui existent dans le cas des petits ions monoatomiques dans l'eau entre le coefficient  $B$  de viscosité et le volume du soluté. Le graphe  $B_i = f(\bar{V}_i^\ominus)$  (cf. Figure 12) indique clairement que la relation d'EINSTEIN (II. 2-1-3), que l'on peut écrire à dilution infinie  $B = \gamma \bar{V}^\ominus$ , n'est pas vérifiée. Ce résultat n'a rien de surprenant étant donné les fortes interactions ion-solvant et les dimensions respectives du soluté et des molécules d'eau (<sup>58</sup>).

Considérons le colume intrinsèque de l'ion à l'état liquide ( $V_{int}$ ), que l'on peut prendre égal en première approximation à son volume cristallographique

$$V_c = \frac{4}{3}\pi r^3 \pi = 2,52 r^3$$

ou à une expression plus élaborée tenant compte de l'espace vide entre les ions et les molécules du solvant (<sup>104</sup>) :

$$V_{int} = 2,52 r^3 + 3,15 r^2$$

Quelles que soient les valeurs connues de la littérature que l'on donne à  $r$  (<sup>105,106,107,108</sup>), il n'y a pas de corrélation linéaire entre  $B$  et  $V_{int}$ . La Figure 13 donne l'allure des graphes  $B_i = f(V_c)$  pour les ions qui nous intéressent. Dans ce cas de figure et pour ce qui va suivre, on prendra  $V_{int} = V_c = 2,52 r^3$ ,  $r$  étant le rayon de PAULING.



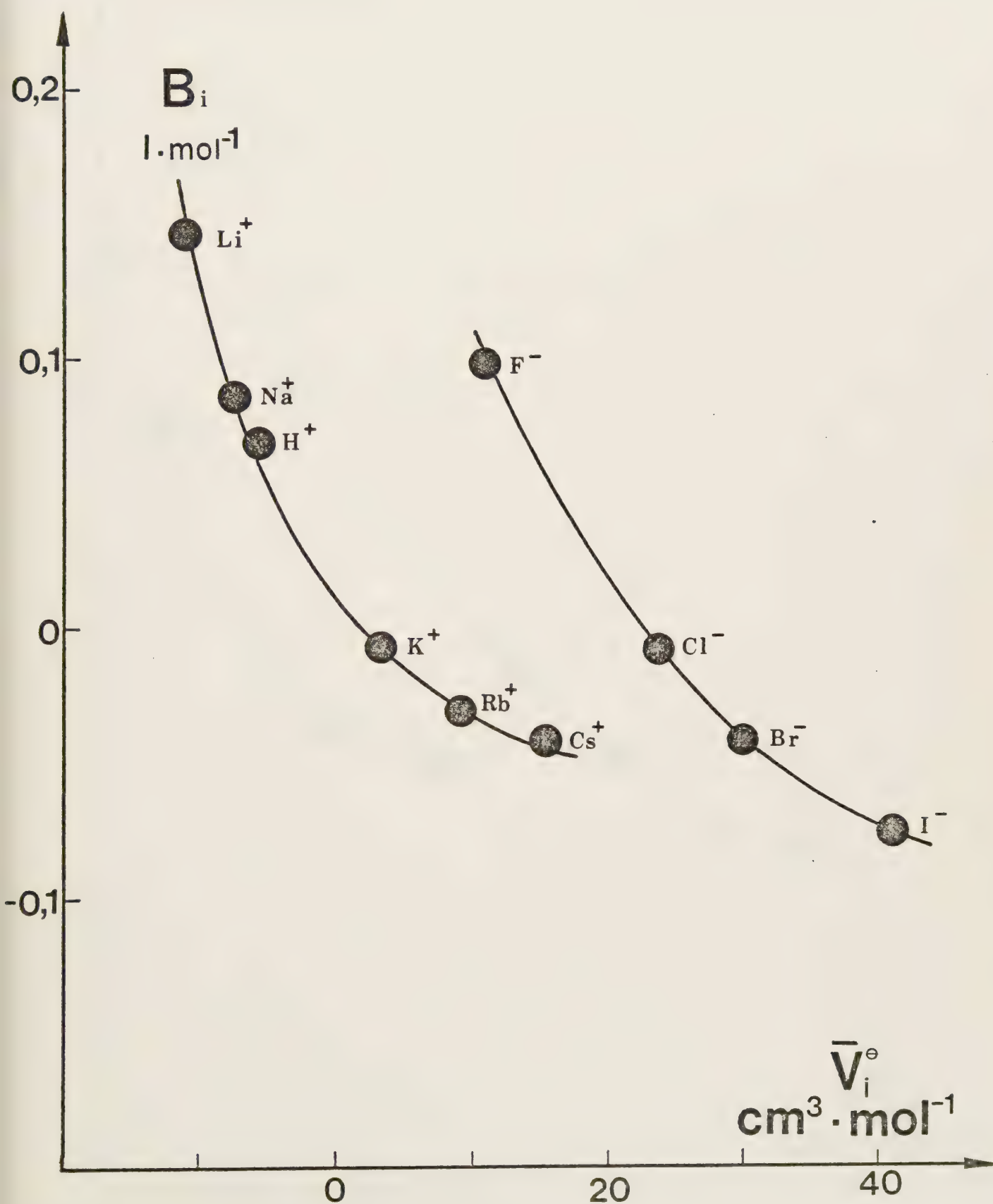


Fig. 12





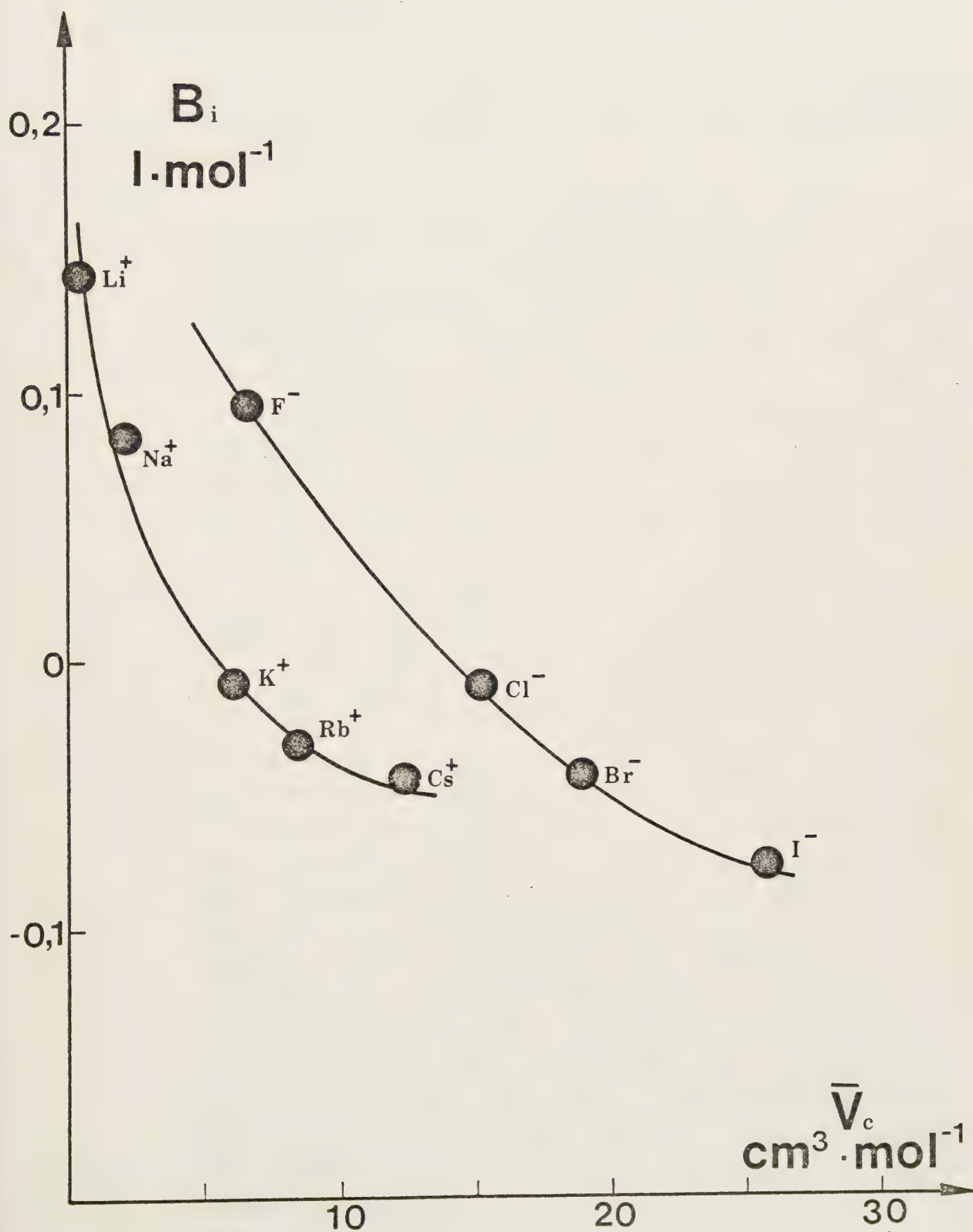


Fig. 13



L'examen de ce graphe nous permet de revenir sur deux points importants que nous avons déjà évoqués

- Le type d'interaction entre les cations mono-atomiques et l'eau est différent du type d'interaction entre les anions et l'eau.

- A volume intrinsèque égal, les coefficients  $B$  des anions sont supérieurs à ceux des cations, par suite on peut admettre qu'un anion est plus fortement lié à l'eau qui l'entoure qu'un cation. Cette deuxième remarque est en contradiction avec l'opinion communément admise selon laquelle les cations seraient plus fortement hydratés. Il semble que les petits anions dans l'eau aient une conformation très semblable à celle proposée par AZZAM (cf. I.(c)) ce qui entraînerait une forte énergie d'interaction qui s'atténuerait avec l'augmentation de la distance entre les centres de gravité des charges positives et négatives.

Si on trace maintenant les  $B_i$  en fonction de ce que certains auteurs appellent le volume d'électrostriction :  $\bar{V}_i^{\text{elec}} = \bar{V}_i^{\ominus} - \bar{V}_C$ ,  $\bar{V}_i^{\ominus}$  étant le volume molaire ionique déterminé, par exemple, à partir de la mesure des potentiels de vibration ultrasonore ( $10^9$ ) (cf. Figure 14), on s'aperçoit que les anions et les cations sont disposés selon deux droites à peu près parallèles. La droite des cations passant au voisinage de l'origine est à peu près entièrement située dans la partie où  $\bar{V}_i^{\text{elec}} < 0$ , alors que la droite des anions est entièrement située dans le domaine où  $\bar{V}_i^{\text{elec}} > 0$ . L'examen de ce qui précède nous permet de souligner que si les cations ont des interactions de type ion-dipôle avec l'eau entraînant, surtout pour les petits, une électrostriction (zone A de FRANK et WEN), les anions ont des interactions qui entraînent au contraire, et même pour les plus petits, une diminution de la "densité" des molécules d'eau autour de l'ion. La différence  $\bar{V}_i^* = \bar{V}_i^{\ominus} - \bar{V}_C$  est alors positive, et l'appeler "volume d'électrostriction" ( $3^9$ ) ( $10^2$ ) est un abus de langage qui ne facilite pas la compréhension du phénomène.



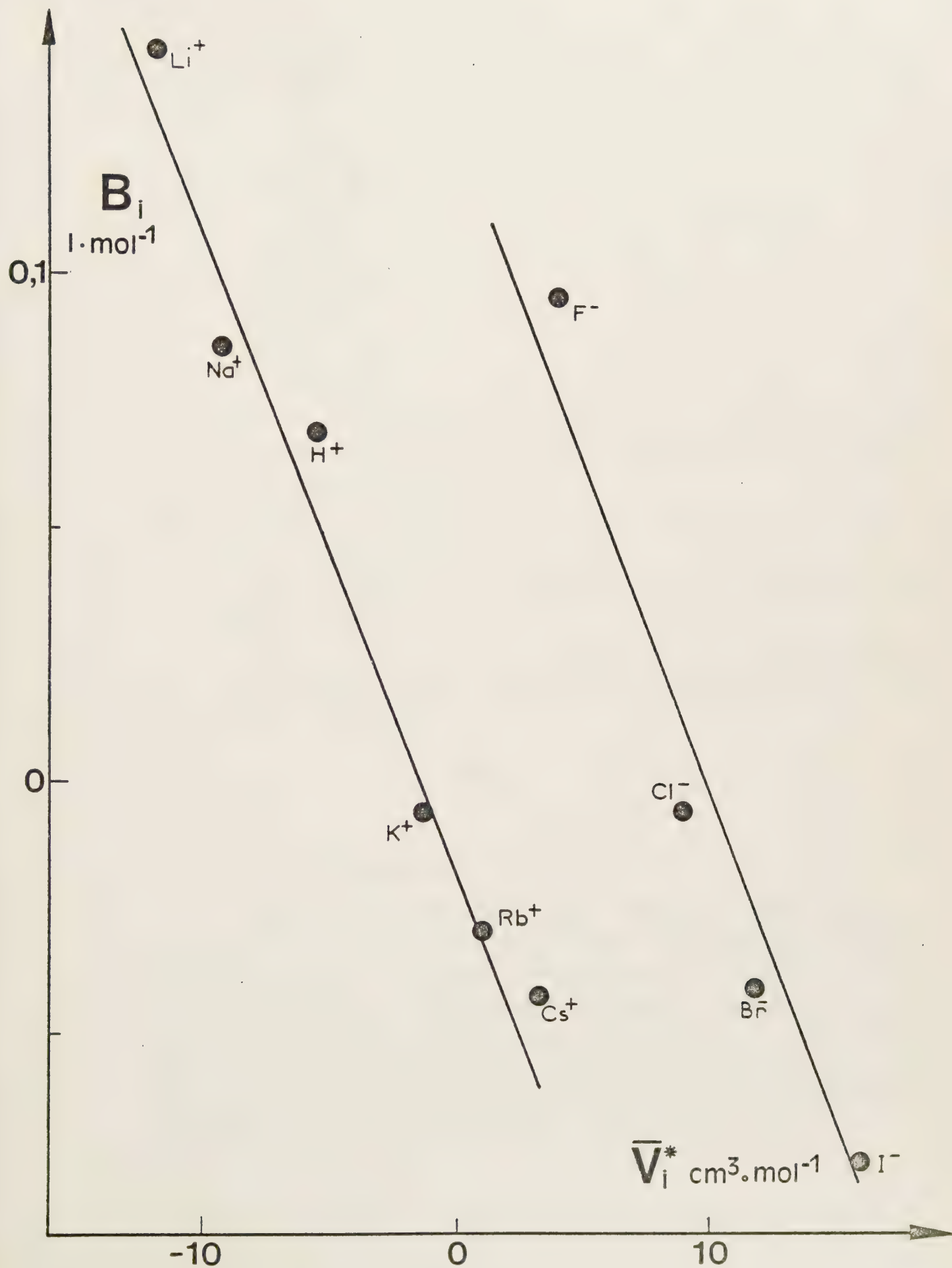


Fig. 14





I) ETAT FINAL

II) ETAT INITIAL

- I) Après introduction d'un ion de volume  $V_{int}$  en un point  $M$  du solvant  $n$  molécules de solvant ont leur structure modifiée et sont contenues dans la cosphère de volume  $V_f$
- II) Ces  $n$  molécules occupaient autour du point  $M$  avant l'introduction de l'ion un volume  $V_i$   
 Le volume partiel de l'ion (négatif dans ce cas de figure) est représenté par  $V^{\sigma} = V_f - V_i$   
 $V^* = V^{\sigma} - V_{int} = V_f - V_i - V_{int}$  représente la variation de volume des molécules de solvant contenues dans la cosphère entre l'état initial et l'état final.

Fig. V

### 1.3.2. CAS DES MELANGES

On peut se demander ce que devient la corrélation  $B_i = f(\bar{V}^*)$  dans les mélanges eau-TBA. Les volumes molaires des ions n'ayant pas encore été mesurés par voie directe dans ces mélanges, on se contentera d'étudier la relation sur les électrolytes. Bien que la mesure des volumes molaires à dilution infinie des halogénures alcalins ait déjà été effectuée dans ces mélanges (<sup>110</sup>), nous pouvons à l'aide de nos mesures de densité (VII. 4.) fournir nos propres résultats.





Le Tableau 4 donne les valeurs de  $\bar{V}_E^\ominus$ , ce qui permet de calculer  $V_E^* = \bar{V}_E^\ominus - \bar{V}_C^+ - \bar{V}_C^-$ , et les Figures 15 et 16 représentent les  $\bar{V}_E^\ominus$  en fonction du pourcentage en poids de TBA pour les différents électrolytes étudiés. Ces courbes, si l'on excepte HCl, présentent dans l'ensemble un point d'inflexion au voisinage de  $X = 20 \%$ , et un maximum vers  $X = 30 \%$ .

Si l'on trace maintenant  $B_E = f(\bar{V}_E^*)$  dans l'eau et dans les mélanges, on constate (cf. Figures 17 et 18) que les électrolytes sont disposées sur des droites de même pente dont les ordonnées à l'origine varient selon la composition du mélange. Un traitement des données par la méthode des moindres carrés nous permet de déterminer la pente commune à ces droites qui est égale à  $(-16 \pm 2)$ . Signalons que le coefficient de corrélation linéaire est selon la composition égal à  $0,96 \pm 0,03$ . L'ordonnée à l'origine qui est égale à  $0,100 \text{ l.mol}^{-1}$  pour l'eau décroît lorsque le pourcentage en TBA augmente, passe par un minimum entre  $X = 15$  et  $X = 20 \%$ , puis croît de nouveau. Cette grandeur serait donc compte tenu de l'hypothèse dont on a parlé plus haut caractéristique de la structure du milieu. Ce comportement semble indiquer que la pente de  $B_E = f(\bar{V}_E^*)$  qui est indépendante de la composition du mélange serait, d'une façon plus générale, indépendante du solvant. Cela nous a incités à vérifier ce que donne la corrélation précédente dans les solvants purs dont les données correspondantes sont disponibles dans la littérature. La Figure 19 nous donne l'allure de la corrélation dans le méthanol, la formamide et l'eau (<sup>79</sup>, <sup>111</sup> à <sup>114</sup>). Un traitement par moindres carrés linéaires donne pour la pente une valeur identique à la précédente. Cette corrélation semble intéressante car elle montre que le coefficient B de viscosité est directement lié à la variation de volume des molécules de solvant contenues dans les cosphères de solvation, quel que soit le solvant considéré (cf. Figure V).



TABLEAU 4

VOLUMES MOLAIRES PARTIELS A DILUTION INFINIE DES HALOGENURES ALCALINS  
DANS LES MELANGES EAU-TBA de 0 à 40 % - Valeurs de  $S_v$

|       | 0     | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % | 35 % | 40 % |
|-------|-------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| HCl   | 17,8  | -   | 18,0 | 19,1 | 19,6 | 19,6 | 18,9 | -    | 15,6 |
| LiCl  | 17,0  | -   | 16,8 | -    | 17,5 | 19,5 | 19,5 | 15,5 | 11,5 |
| NaCl  | 16,6  | -   | 16,7 | -    | 19,5 | 21,5 | 22,3 | -    | 21,8 |
| KCl   | 26,9  | -   | 26,9 | 27,9 | 30,4 | 31,7 | 32,4 | 32,4 | 32,1 |
| RbCl  | 32,0  | -   | 32,3 | 33,2 | 34,3 | 36,0 | 37,0 | -    | 37,0 |
| CsCl  | 39,1  | -   | 39,1 | 39,8 | 40,9 | 42,0 | 42,2 | -    | 42,1 |
| KI    | 45,1  | -   | 45,9 | 47,5 | 49,0 | 50,1 | 50,4 | 50,4 | 50,3 |
| KBr   | 33,7  | -   | 34,3 | 35,7 | 37,3 | 38,7 | 39,2 | -    | 39,0 |
| $S_v$ | 1,868 | 2,0 | 2,3  | 2,7  | 2,8  | 2,9  | 2,9  | 2,9  | 3,0  |



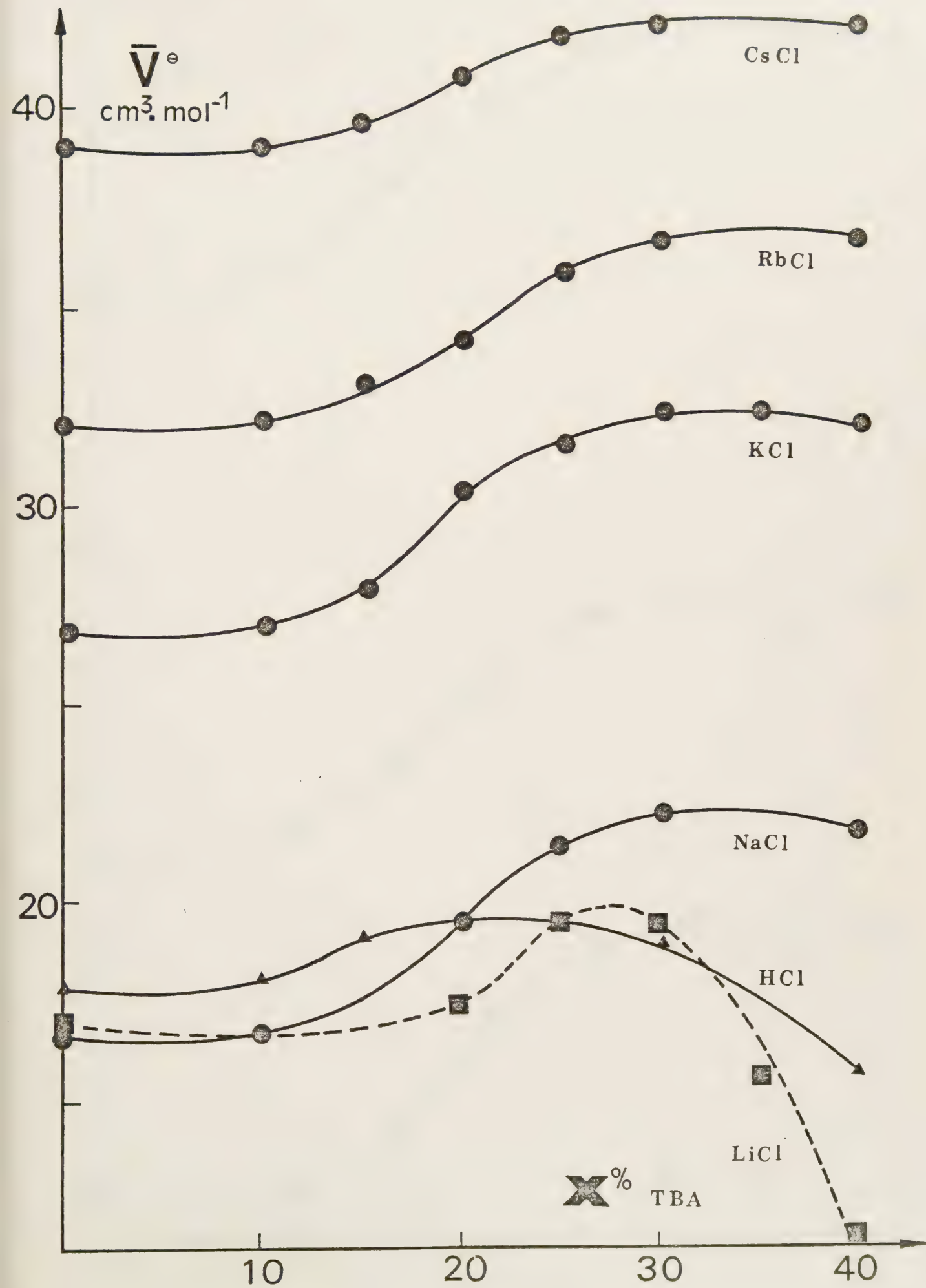


Fig. 15





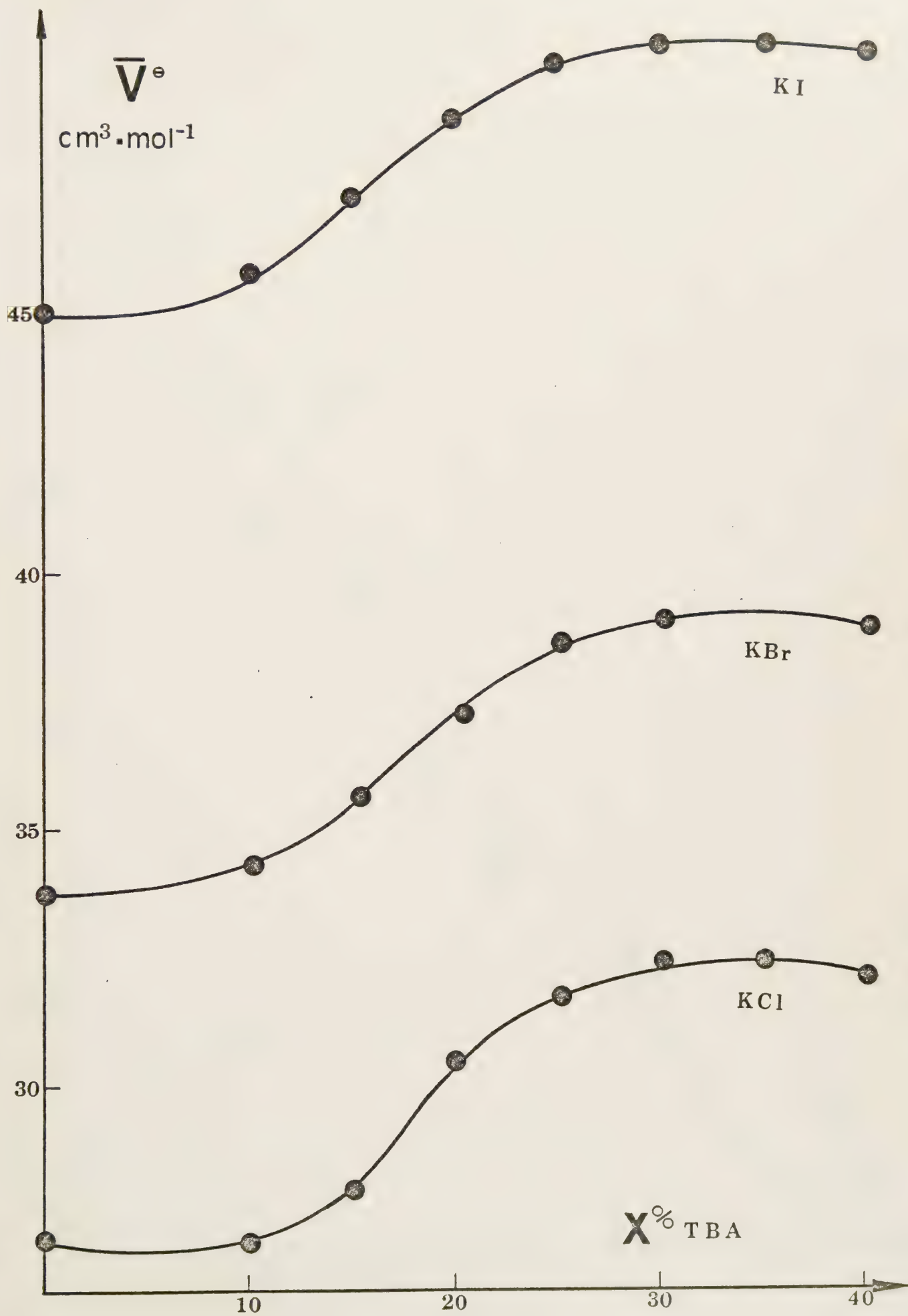


Fig. 16



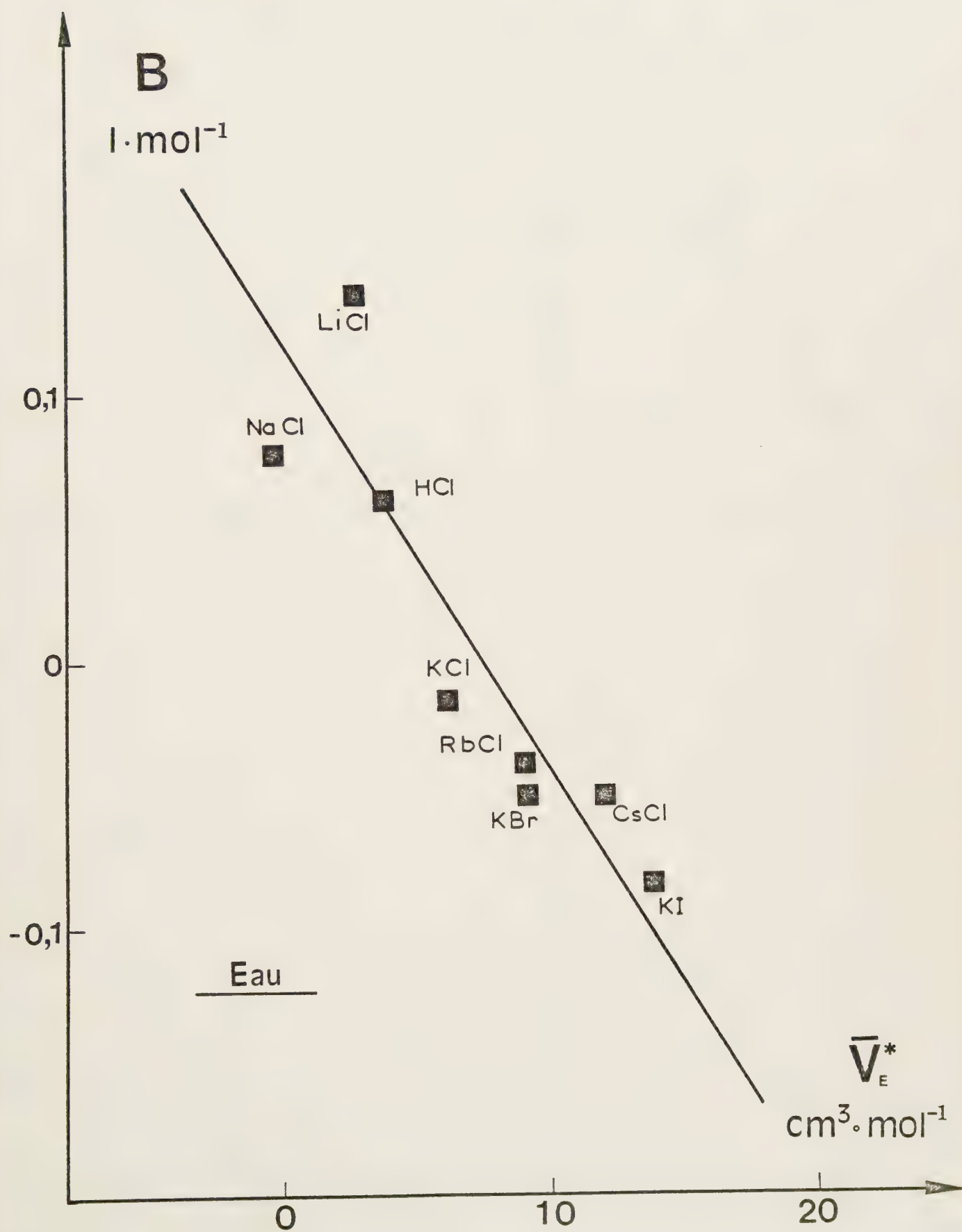


Fig. 17



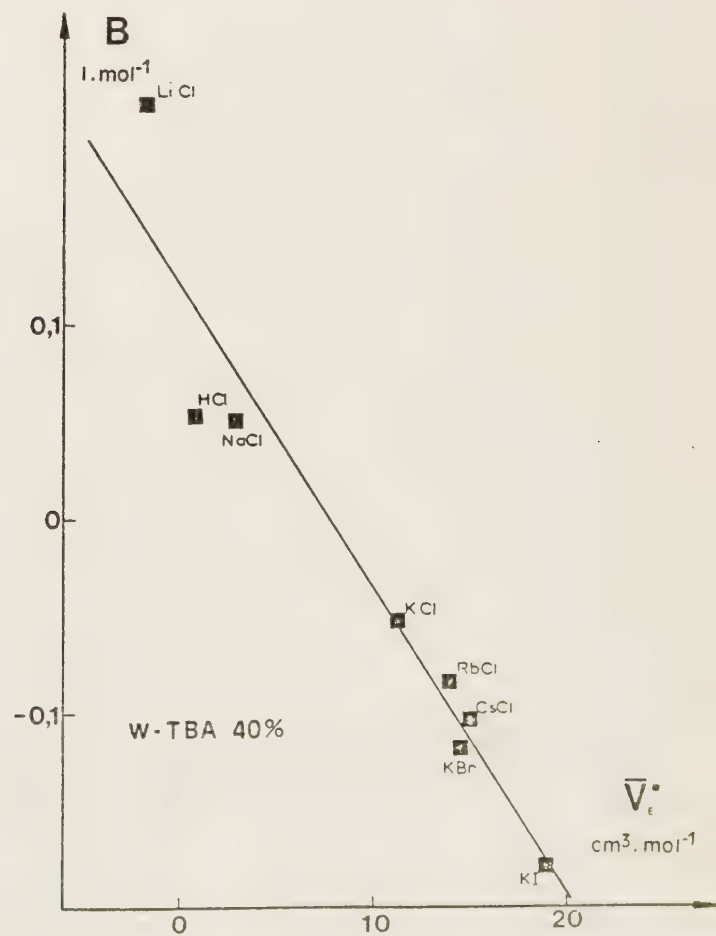
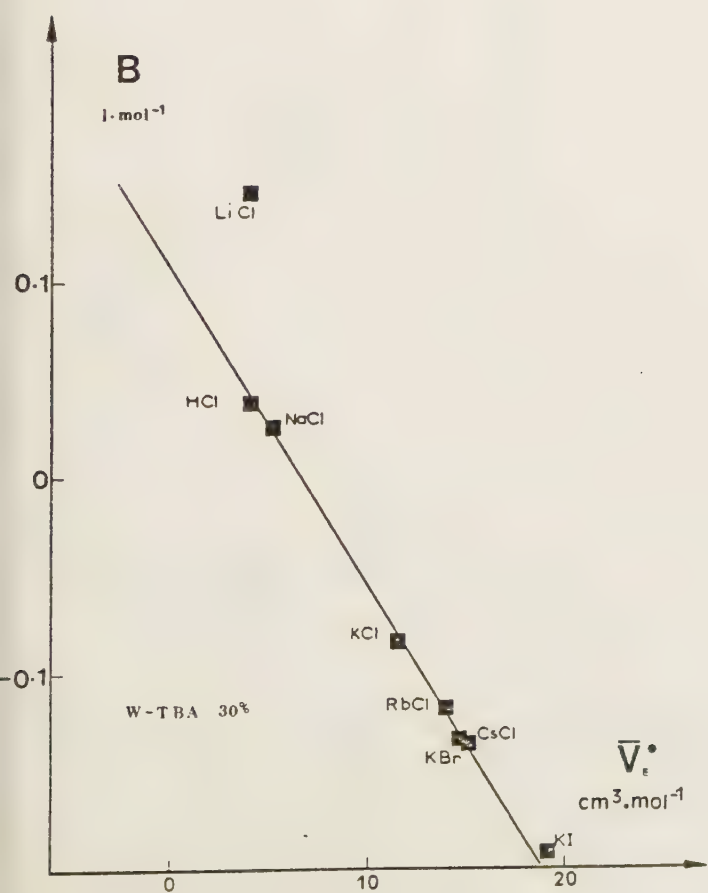
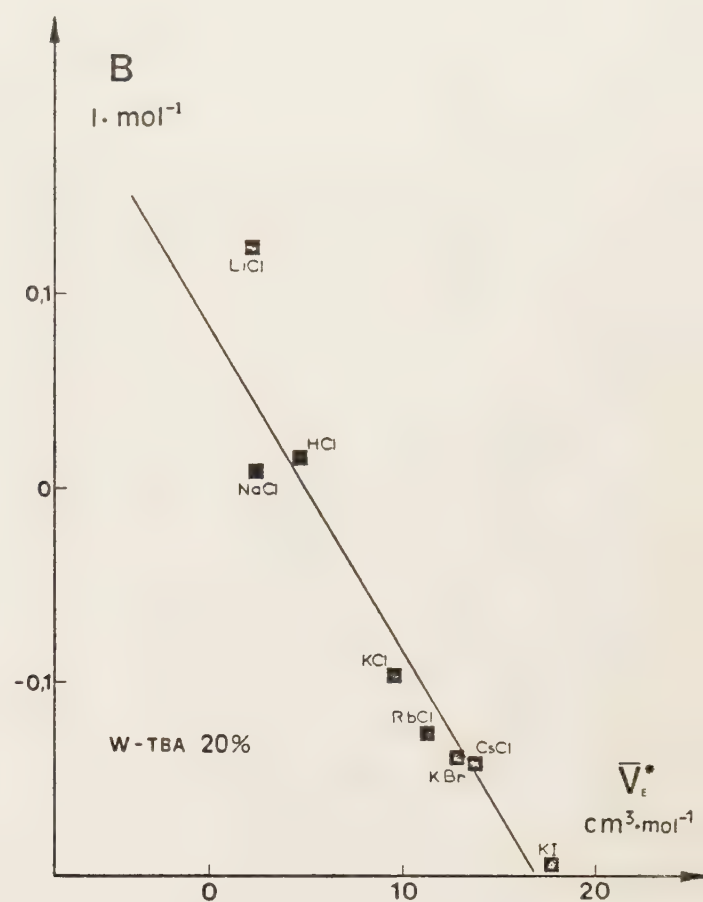
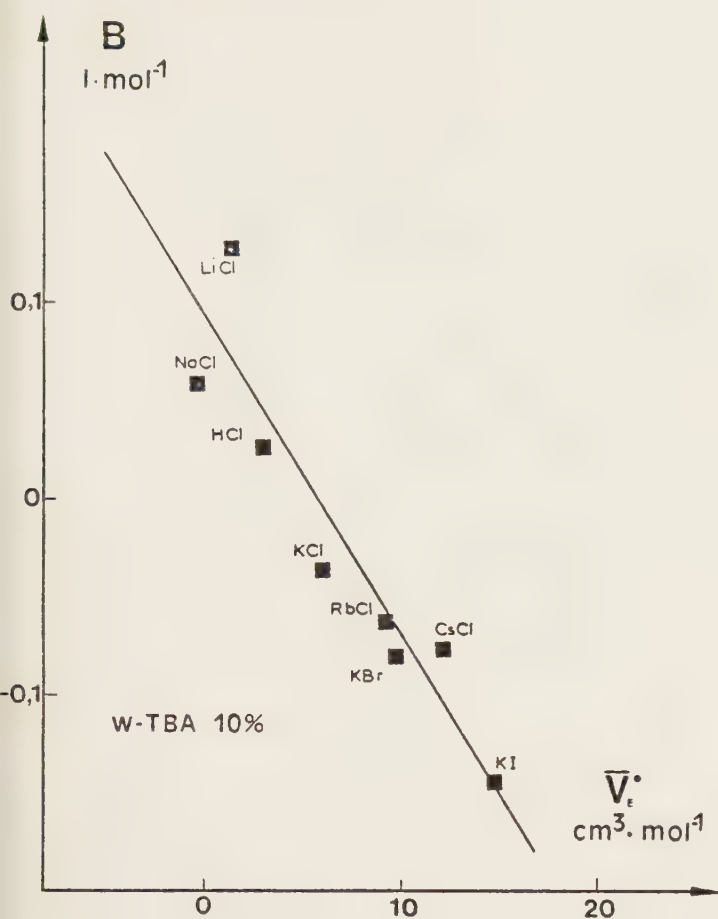


Fig.18



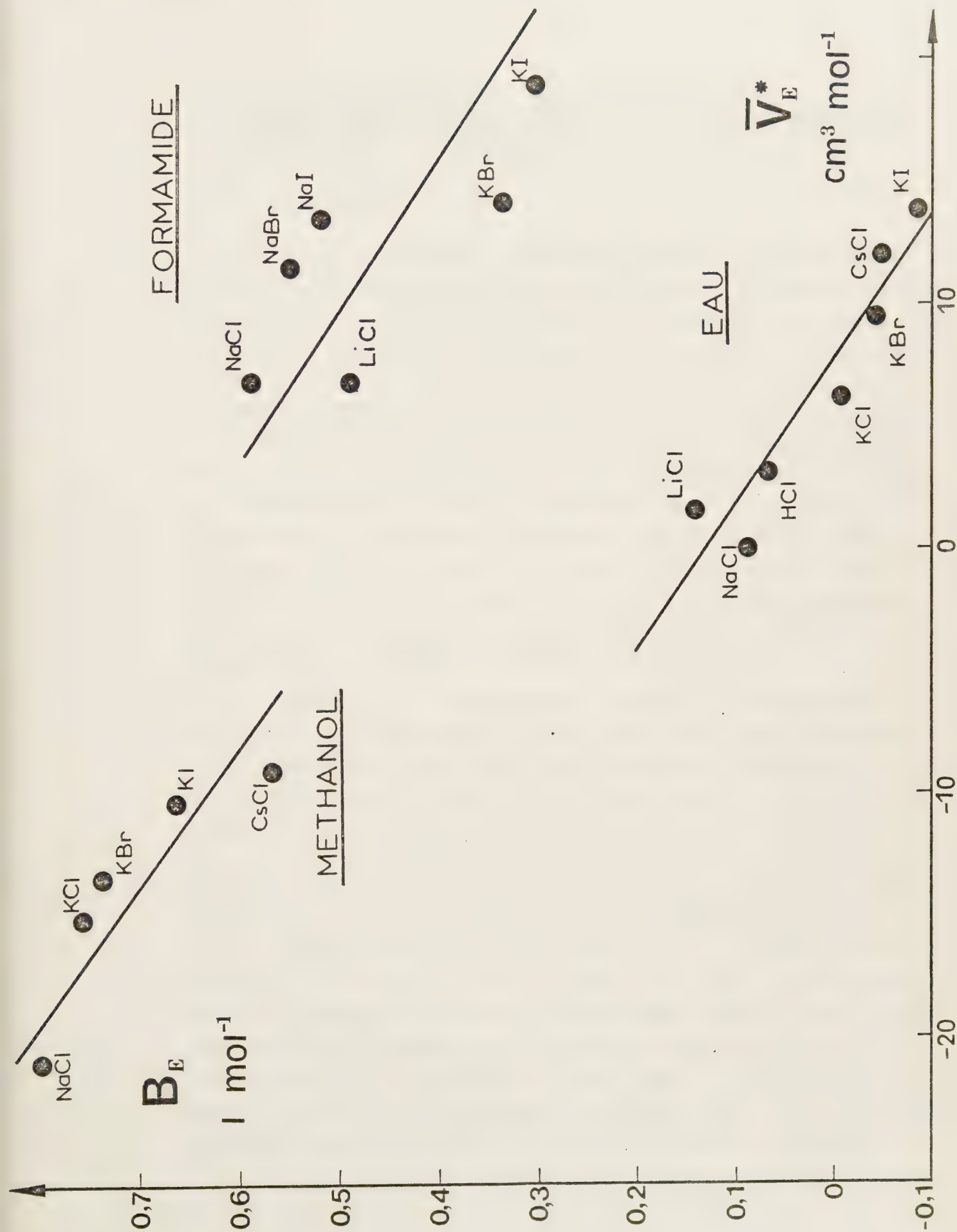


Fig. 19





## 2. ETUDE DE SYSTEMES TERNAIRES ENVISAGEE SOUS L'ANGLE DES INTERACTIONS SOLUTE-COSOLVANT

### 2. 1. COEFFICIENTS B

Dans les mélanges ternaires précédents, nous avons considéré le mélange eau-TBA comme solvant, l'halogénure alcalin jouant le rôle du soluté. A l'inverse, on peut considérer maintenant le mélange eau-halogénure alcalin comme solvant, l'alcool *tert*-butylique comme soluté, et envisager l'étude du coefficient B de viscosité de TBA dans les mélanges eau-halogénure alcalin. Cette nouvelle approche, qui a d'ailleurs fait l'objet de récents travaux dans le domaine des propriétés thermodynamiques (<sup>4</sup>), permet d'examiner ces systèmes ternaires sous l'angle des interactions soluté-cosolvant où les deux espèces TBA et électrolyte jouent un rôle symétrique. Nous nous contenterons parmi les halogénures alcalins d'étudier le coefficient  $B_{TBA}$  dans les mélanges eau-NaCl de 0 à 8 m environ.

De plus, afin de pouvoir comparer le comportement d'un gros ion hydrophobe à celui des petits ions monoatomiques, nous avons étudié de façon analogue le mélange eau-TBA-Bu<sub>4</sub>NBr. Les Tableaux 5 et 6 nous donnent les coefficients A et B de NaCl et Bu<sub>4</sub>NBr dans eau-alcool *tert*-butylique, et les Tableaux 7 et 8 les coefficients  $B_{TBA}$  dans les solutions eau-NaCl et eau-Bu<sub>4</sub>NBr. Les variations du coefficient B des divers solutés avec la concentration en cosolvant, exprimée par sa molalité dans l'eau, sont représentées sur les Figures 20 et 21. Pour les deux électrolytes, dans les mélanges eau-TBA on observe des courbes décroissantes à point d'inflexion plus ou moins marqué vers  $m_{TBA}=2,5$  soit environ 16 % en poids d'alcool dans le solvant; pour NaCl, B passe par un minimum vers  $m_{TBA}=4$  soit 23 %. Pour TBA le coefficient B décroît de façon sensiblement linéaire



TABLEAU 5

NaCl dans EAU-TBA

COEFFICIENTS B, VOLUMES MOLAIRES STANDARDS ET ENTHALPIES LIBRES D'ACTIVATION

| m    | B<br>l.mol <sup>-1</sup> | $10^3 \bar{V}_2^\ominus$<br>l.mol <sup>-1</sup> | $10^3 \bar{V}_1^\ominus$<br>l.mol <sup>-1</sup> | $\Delta\mu_1^\ominus$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> | $\Delta\mu_2^\ominus - \Delta\mu_1^\ominus$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> | $\Delta\mu_2^\ominus$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> |
|------|--------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 0    | 0,079                    | 16,6                                            | 18,1                                            | 9,2                                           | 10,3                                                                | 19,5                                          |
| 0,71 | 0,075                    | 16,4                                            | 18,9                                            | 9,9                                           | 9,1                                                                 | 19,0                                          |
| 1,50 | 0,059                    | 16,7                                            | 19,8                                            | 10,7                                          | 6,8                                                                 | 17,5                                          |
| 2,38 | 0,036                    | 17,5                                            | 20,8                                            | 11,4                                          | 3,8                                                                 | 15,2                                          |
| 3,37 | 0,009                    | 19,5                                            | 21,9                                            | 12,0                                          | 0,8                                                                 | 12,8                                          |
| 4,50 | 0,002                    | 21,5                                            | 23,2                                            | 12,6                                          | 0,03                                                                | 12,6                                          |
| 5,78 | 0,025                    | 22,3                                            | 24,6                                            | 13,1                                          | 2,3                                                                 | 15,4                                          |
| 8,99 | 0,051                    | 21,8                                            | 28,0                                            | 13,9                                          | 4,1                                                                 | 18,0                                          |



## COEFFICIENTS B, VOLUMES MOLAIRES STANDARDS ET ENTHALPIES LIBRES D'ACTIVATION

| m    | A      | B<br>l.mol <sup>-1</sup> | $10^3 \bar{V}_2^\ominus$<br>l.mol <sup>-1</sup> | $10^3 \bar{V}_1^\ominus$<br>l.mol <sup>-1</sup> | $\Delta \mu_1^{\ominus \dagger}$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> | $\Delta \mu_2^{\ominus \dagger} - \Delta \mu_1^{\ominus \dagger}$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> | $\Delta \mu_2^{\ominus \dagger}$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> |
|------|--------|--------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 0    | 0,0091 | 1,20                     | 300,5                                           | 18,1                                            | 9,1                                                      | 142                                                                                       | 151,1                                                    |
| 0,71 | 0,0090 | 1,11                     | 295,8                                           | 18,9                                            | 9,9                                                      | 130                                                                                       | 139,9                                                    |
| 1,50 | 0,0087 | 1,02                     | 294,2                                           | 19,8                                            | 10,7                                                     | 118                                                                                       | 128,7                                                    |
| 2,38 | 0,0088 | 0,87                     | 296,2                                           | 20,8                                            | 11,4                                                     | 103                                                                                       | 114,4                                                    |
| 3,37 | 0,0088 | 0,72                     | 300,5                                           | 21,9                                            | 12,0                                                     | 89                                                                                        | 101                                                      |
| 5,78 | 0,0090 | 0,54                     | 302,8                                           | 24,6                                            | 13,0                                                     | 68                                                                                        | 81,0                                                     |
| 8,99 | 0,0097 | 0,45                     | 301,6                                           | 28,0                                            | 13,9                                                     | 55                                                                                        | 68,9                                                     |





TABLEAU 7

TBA dans EAU-NaCl

COEFFICIENTS B, VOLUMES MOLAIRES STANDARDS ET ENTHALPIES LIBRES D'ACTIVATION

| m   | B(c)<br>l.mol <sup>-1</sup> | 10 <sup>3</sup> $\overline{V}_1^O$<br>l.mol <sup>-1</sup> | 10 <sup>3</sup> $\overline{V}_2^e$<br>l.mol <sup>-1</sup> | $\Delta\mu_1^{O\ddagger}$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> | $\Delta\mu_2^{e\ddagger} - \Delta\mu_1^{O\ddagger}$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> | $\Delta\mu_2^{e\ddagger}$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> |
|-----|-----------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 0   | 0,386                       | 18,1                                                      | 87,5                                                      | 9,2                                               | 54,1                                                                        | 63,3                                              |
| 0,5 | 0,382                       | 18,1                                                      | 87,3                                                      | 9,3                                               | 53,6                                                                        | 62,9                                              |
| 1   | 0,381                       | 18,1                                                      | 87,2                                                      | 9,4                                               | 53,4                                                                        | 62,8                                              |
| 1,5 | 0,379                       | 18,1                                                      | 87,1                                                      | 9,5                                               | 53,2                                                                        | 62,7                                              |
| 2   | 0,378                       | 18,1                                                      | 86,9                                                      | 9,6                                               | 53,0                                                                        | 62,6                                              |
| 3   | 0,375                       | 18,2                                                      | 86,6                                                      | 9,9                                               | 52,4                                                                        | 62,3                                              |
| 4   | 0,371                       | 18,2                                                      | 86,3                                                      | 10,2                                              | 51,8                                                                        | 62,0                                              |
| 5   | 0,367                       | 18,3                                                      | 86,0                                                      | 10,6                                              | 51,2                                                                        | 61,8                                              |



## COEFFICIENTS B, VOLUMES MOLAIRES STANDARDS ET ENTHALPIES LIBRES D'ACTIVATION

| m     | B<br>l.mol <sup>-1</sup> | $10^3 \bar{V}_1^0$<br>l.mol <sup>-1</sup> | $10^3 \bar{V}_2^0$<br>l.mol <sup>-1</sup> | $\Delta\mu_1^{\circ\ddagger}$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> | $\Delta\mu_2^{\circ\ddagger} - \Delta\mu_1^{\circ\ddagger}$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> | $\Delta\mu_2^{\circ\ddagger}$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> |
|-------|--------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 0     | 0,386                    | 18,1                                      | 87,5                                      | 9,1                                                   | 54,1                                                                                | 63,2                                                  |
| 0,499 | 0,355                    | 20,6                                      | 84,9                                      | 10,8                                                  | 44,2                                                                                | 55,0                                                  |
| 0,933 | 0,304                    | 22,7                                      | 85,0                                      | 12,1                                                  | 35,7                                                                                | 47,8                                                  |
| 1,5   | 0,240                    | 25,4                                      | 84,8                                      | 13,4                                                  | 26,7                                                                                | 40,1                                                  |
| 2     | 0,180                    | 27,7                                      | 87,8                                      | 14,3                                                  | 20,0                                                                                | 24,3                                                  |
| 4     | 0,024                    | 36,9                                      | 90,8                                      | 17,1                                                  | 5,1                                                                                 | 22,2                                                  |



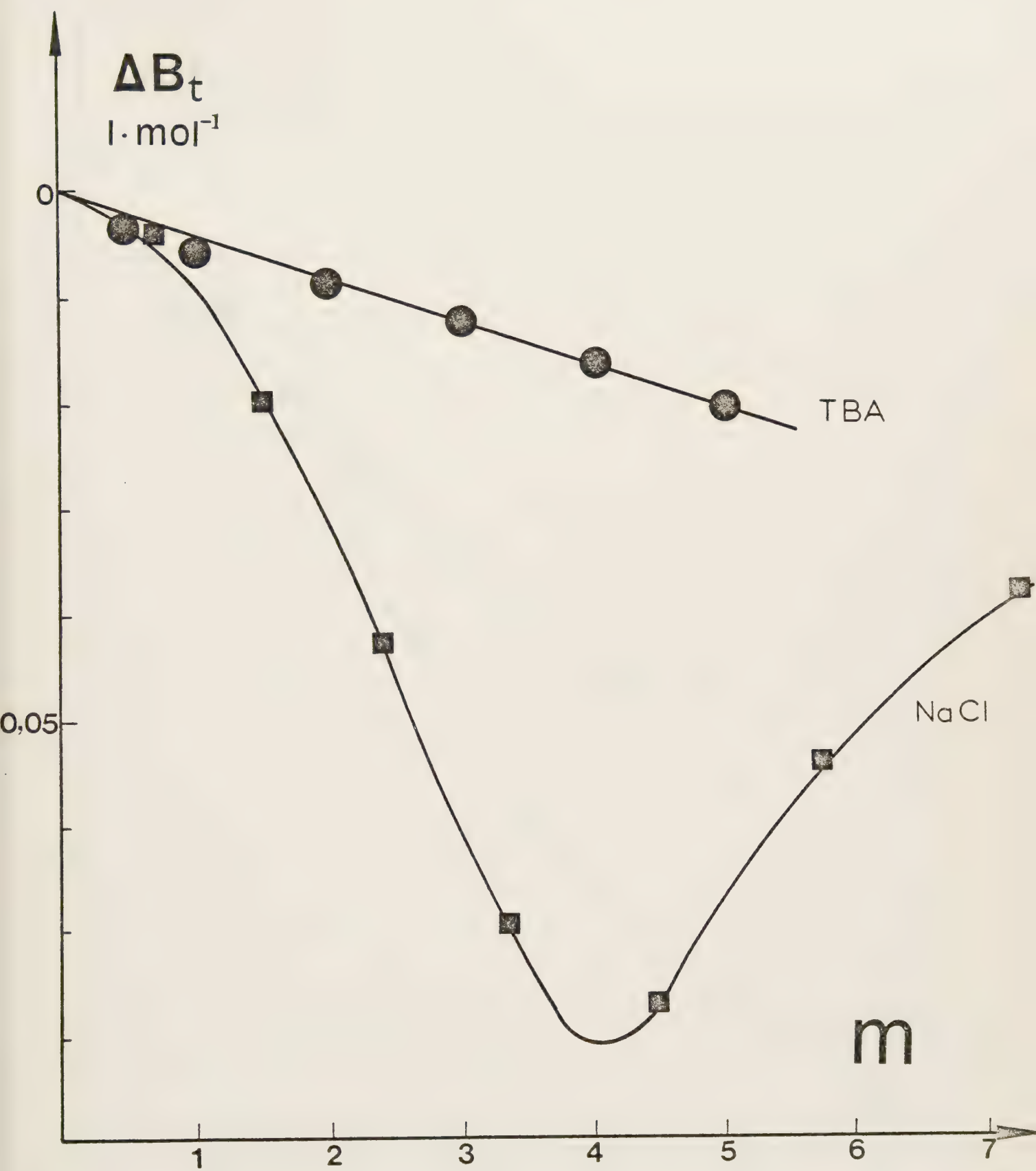


Fig. 20



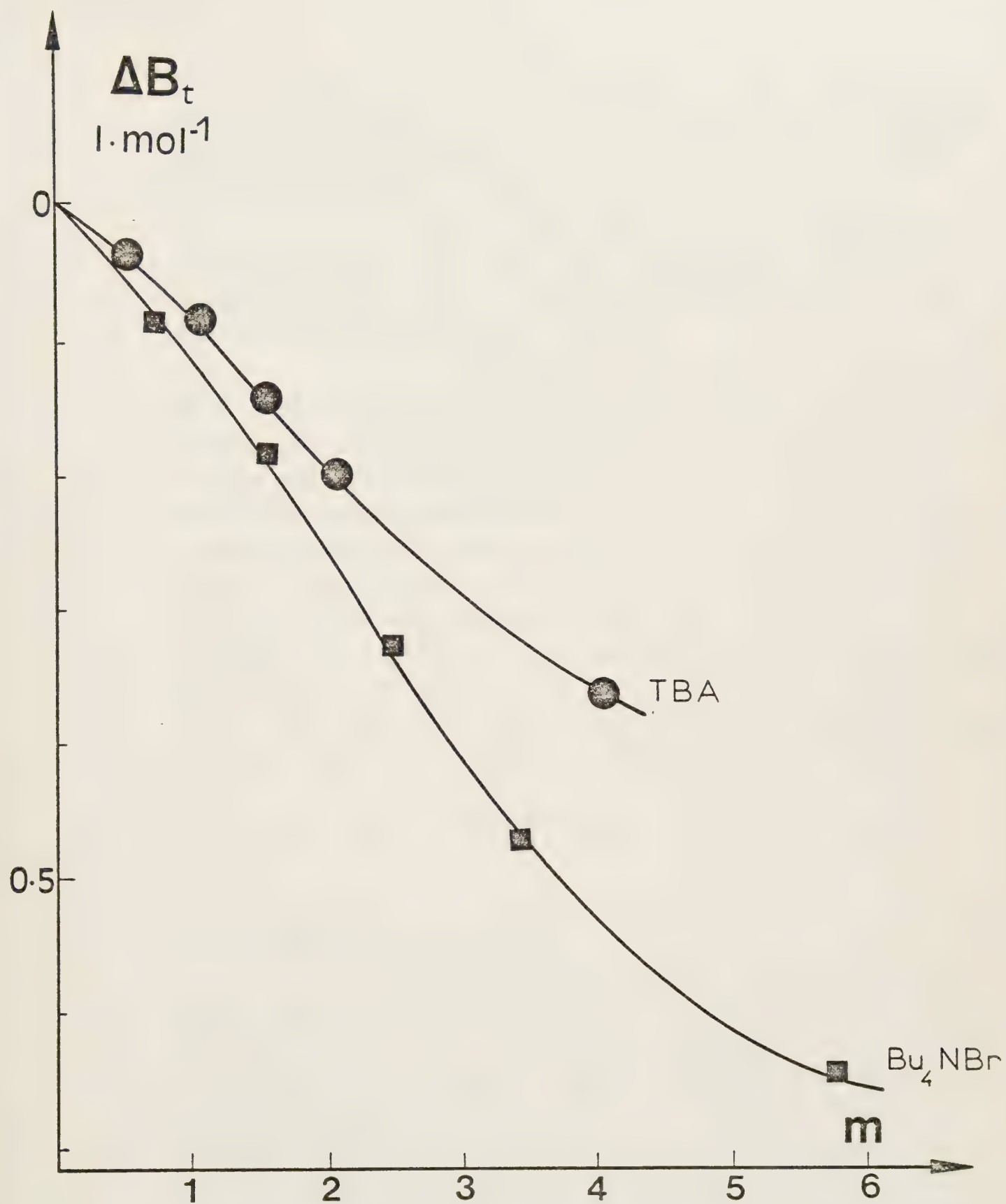


Fig. 21





avec  $m_{\text{NaCl}}$  ; avec  $m_{\text{Bu}_4\text{NBr}}$  , les variations sont qualitativement et quantitativement comparables à celles de  $B(\text{Bu}_4\text{NBr})$  dans eau-TBA. Deux constatations s'imposent :

-  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  et TBA jouent des rôles symétriques et les variations de  $B$ , qui sont importantes, sont sans doute gouvernées par les interactions hydrophobes des chaînes hydrocarbonées des deux espèces;

- on a pu constater plus haut (cf. Figures 10 et 11) qu'il existait une corrélation linéaire entre le coefficient  $B$  du transfert de  $\text{NaCl}$  dans eau-TBA et l'entropie correspondante en deçà du maximum de structure, et une autre corrélation linéaire au-delà. Il ne nous est malheureusement pas possible de vérifier si ce type de corrélation existe entre les  $\Delta B_t$  et les  $\Delta S_t$  de l'alcool tert-butyle dans les transferts eau  $\rightarrow$  eau +  $\text{NaCl}$  et eau  $\rightarrow$  eau +  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  , les valeurs des entropies correspondantes n'étant pas connues à ce jour. On observe cependant pour  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  et TBA (<sup>4</sup>) que les variations de  $B$  sont analogues dans leurs formes au signe près à celles des enthalpies de transfert :

$$\Delta H_{\text{Bu}_4\text{NBr}(w \rightarrow w + \text{TBA})}^{\ominus} , \Delta H_{\text{TBA}(w \rightarrow w + \text{NaCl})}^{\ominus} \text{ et } \Delta H_{\text{TBA}(w \rightarrow w + \text{Bu}_4\text{NBr})}^{\ominus}$$

## 2. 2. GRANDEURS D'ACTIVATION

Si l'on prend pour modèle du processus de transport celui développé par EYRING (II. 3.1), nous pouvons, à partir des valeurs de  $B$ , calculer les enthalpies libres d'activation de l'écoulement visqueux d'une solution de concentration donnée. Nous savons que cette théorie a été appliquée par NIGHTINGALE et BENCK aux électrolytes dans l'eau, et plus récemment par FEAKINS aux solutions dans les mélanges eau-méthanol (II. 4.). Nous avons complété les Tableaux 5, 6, 7 et 8 en donnant le volume molaire partiel à dilution



infinie du soluté dans les mélanges qui constituent le solvant  $\bar{V}_2^0$ , le volume molaire moyen du solvant  $\bar{V}_1^0$ , la différence  $\Delta\mu_2^{\ominus\ddagger} - \Delta\mu_1^{\ominus\ddagger}$  donnée par la relation {II. 36}, l'enthalpie libre d'activation du solvant  $\Delta\mu_1^{\ominus\ddagger}$  et enfin celle du soluté  $\Delta\mu_2^{\ominus\ddagger}$ .

Si on revient à l'équation {II. 37}, on peut considérer que le premier membre de cette expression constitue la contribution à B des interactions soluté-solvant.  $\Delta\bar{V}$  est une contribution de volume telle que si  $\Delta\bar{V} > 0$  (volume molaire partiel du soluté supérieur à celui du solvant), la valeur de B est diminuée d'autant. On voit donc que cette dernière contribution ne s'apparente en rien à l'effet de volume tel que le prévoit la relation d'EINSTEIN dans laquelle B croît avec le volume du soluté. Dans l'eau, on a :

$$\Delta\bar{V}_{\text{NaCl}} = -1,42.10^{-3}$$

$$B_{\text{NaCl}} = 79.10^{-3}$$

$$\Delta\bar{V}_{\text{Bu}_4\text{NBr}} = 282.10^{-3}$$

$$B_{\text{Bu}_4\text{NBr}} = 1200.10^{-3}$$

Pour ce dernier sel, la contribution de volume n'est donc pas négligeable; de même pour le nonélectrolyte TBA :

$$\Delta\bar{V}_{\text{TBA}} = 69.10^{-3} \quad \text{et} \quad B_{\text{TBA}} = 386.10^{-3}$$

L'importance relative des deux contributions a été analysée par FEAKINS (73).

Intéressons-nous maintenant à l'effet d'un changement de solvant. Comme l'a souligné l'auteur précédent, dans la mesure où l'on s'intéresse à l'interaction soluté-solvant, ce sont les variations de  $\Delta\mu_2^{\ominus\ddagger}$  qui sont intéressantes. B varie d'un solvant à l'autre du fait des variations de  $\Delta\mu_2^{\ominus\ddagger}$  mais aussi des caractéristiques propres du solvant :  $V_1^0$  et  $\mu_1^{\ominus\ddagger}$ ; il dépend aussi des variations de  $\Delta\bar{V}$  par exemple, dans le mélange contenant 20% en poids de TBA, on a :

$$\Delta\bar{V}_{\text{NaCl}} = 2,46.10^{-3}$$

$$B_{\text{NaCl}} = 9.10^{-3}$$

$$\Delta\bar{V}_{\text{Bu}_4\text{NBr}} = 278.10^{-3}$$

$$B_{\text{Bu}_4\text{NBr}} = 720.10^{-3}$$





En comparant avec les valeurs dans l'eau données ci-dessus, on constate que dans les deux cas les variations de  $\Delta\bar{V}$  avec le solvant sont négligeables devant celles de B. Nous avons tracé (Figures 22 et 23) les variations des  $\Delta\mu_i^\ddagger$  :  $\Delta\mu_{ti}^\ddagger$  avec la composition du solvant. Si on les compare avec les Figures 21 et 22, on voit que ces variations, quant à leurs formes et amplitudes relatives, sont très semblables à celles des coefficients B correspondants, et de ce fait la connaissance des  $\Delta\mu_i^\ddagger$  apporte peu de renseignements nouveaux. Dans le cas du système  $\text{Bu}_4\text{NBr-TBA}$ , on constate que, jusqu'à  $m=1,5$ , les variations relatives à l'électrolyte en présence de nonélectrolyte et, réciproquement, celle du nonélectrolyte en présence de l'électrolyte, coïncident : ceci contrairement aux variations  $\Delta B_t$  correspondantes. On peut rapprocher ce comportement de la grandeur d'activation  $\Delta\mu_i^\ddagger$  à celui constaté pour les grandeurs thermodynamiques <sup>(5)</sup>. Ainsi, sur la base du modèle d'EYRING, dans les solvants étudiés, les variations de B rendent essentiellement compte des variations de l'enthalpie libre molaire partielle d'activation du soluté. Donc dans ces milieux, à l'intérieur de domaines compris entre des points singuliers, cette quantité varie proportionnellement à l'entropie du soluté dans l'état fondamental comme le montre la relation {3. 2}. En conclusion, on voit que des relations intéressantes existent entre les propriétés thermodynamiques du soluté dans l'état fondamental et la propriété de transport B, ou la grandeur d'activation qui en découle à travers le modèle d'EYRING. Ces relations ne sont pas immédiatement prévisibles à partir des propriétés connues. Des données expérimentales supplémentaires sont au moins nécessaires pour espérer une meilleure compréhension.

En outre, compte tenu des premiers résultats obtenus, il semble que l'étude viscosimétrique des systèmes ternaires envisagée sous l'angle des interactions soluté-cosolvant soit susceptible de nous apporter d'autres renseignements. Aussi, nous allons prolonger cette étude dans un système contenant deux nonélectrolytes dans l'eau et examiner ce qui se passe dans la zone diluée à la fois en soluté et en cosolvant.





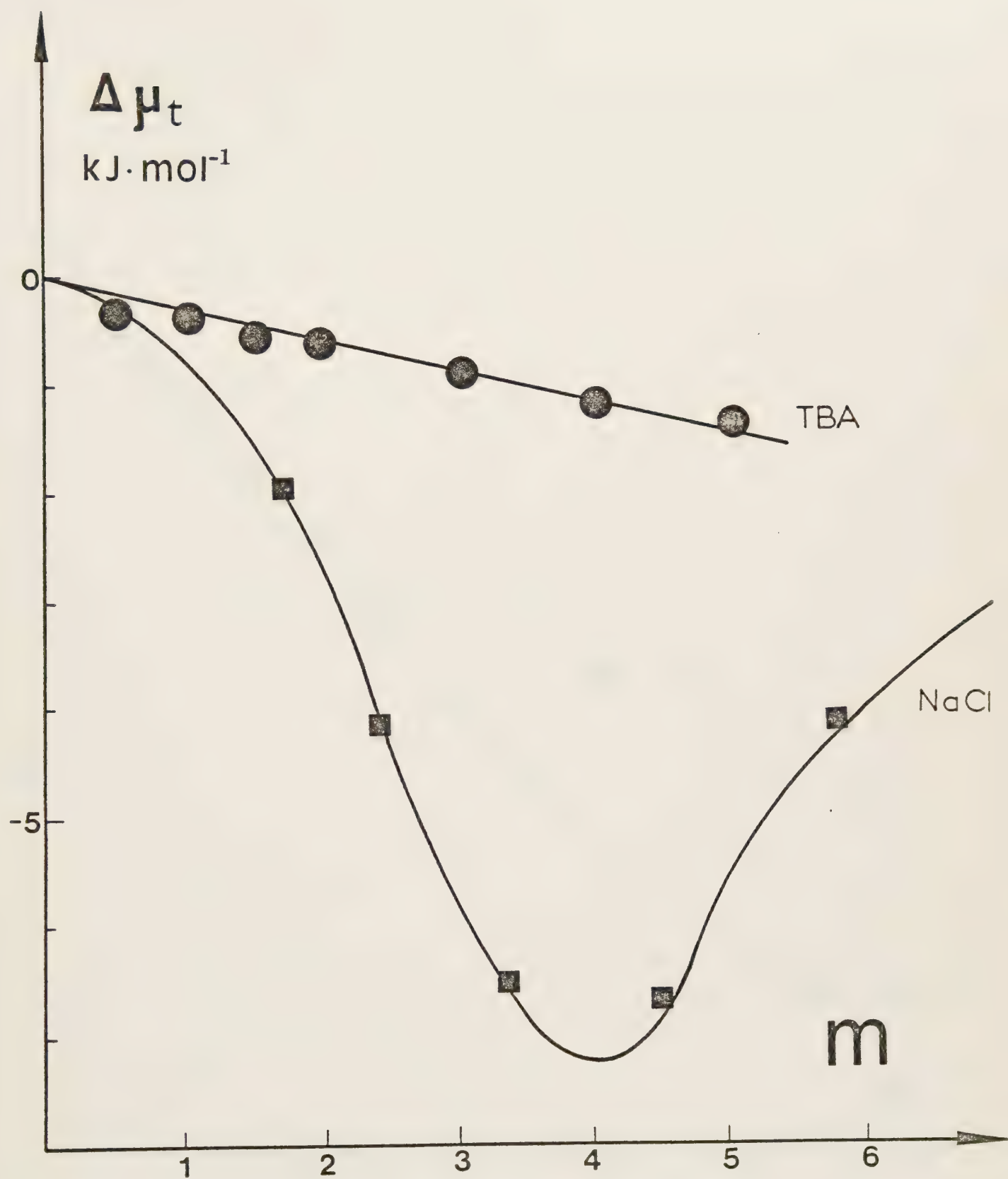


Fig. 22



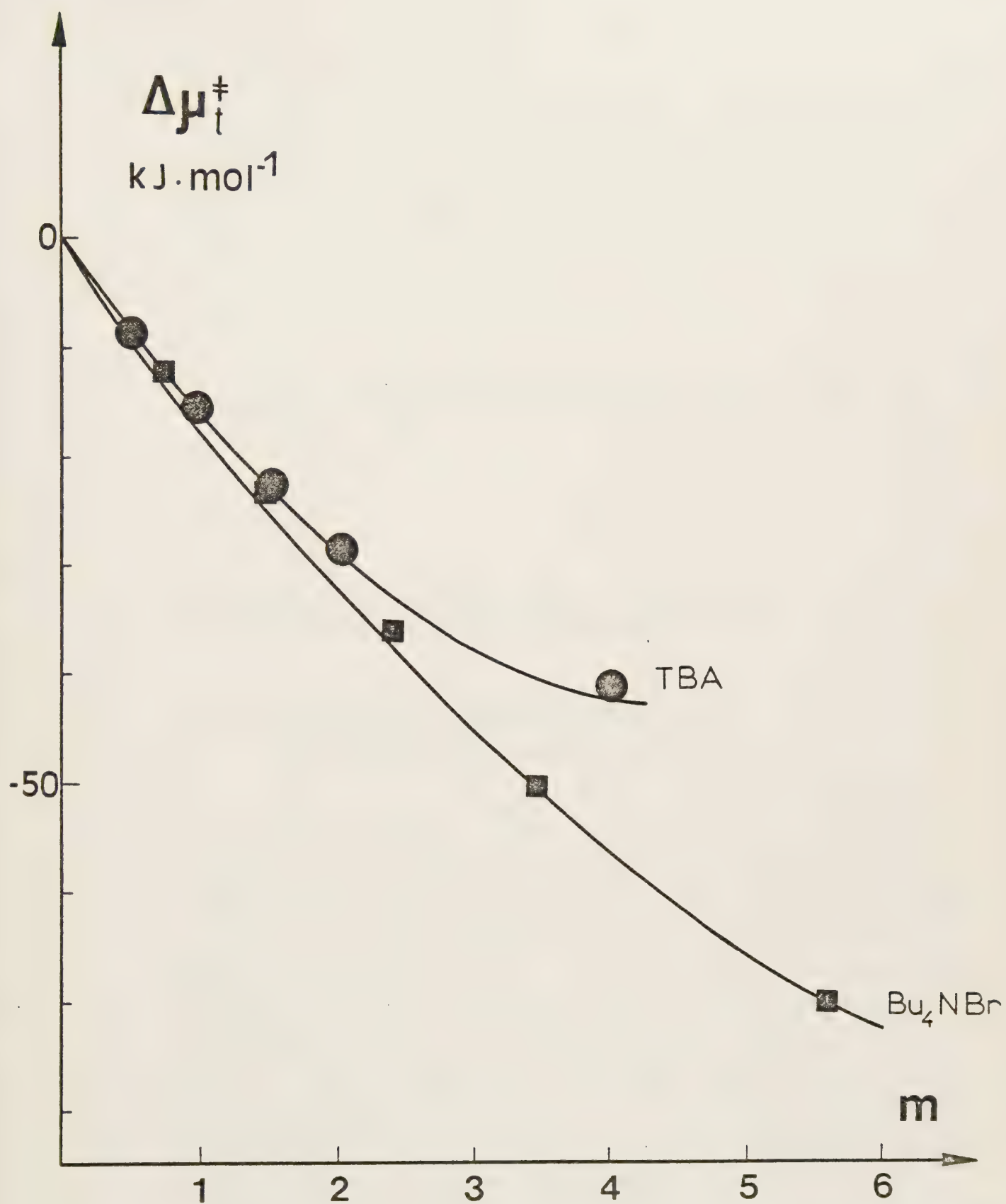


Fig. 23



# C H A P I T R E    I V

## ETUDE DE LA VISCOSITE DU SYSTEME TERNAIRE EAU-UREE-TBA

### 1. APPROCHE PAR LE FORMALISME DE JONES-DOLE

#### 1. 1. ETUDE DES SYSTEMES COMPLEMENTAIRES : UREE DANS EAU-TBA, TBA DANS EAU-UREE

Nous allons aborder l'étude de la viscosité de ce système en utilisant, comme nous l'avons fait au chapitre précédent, le formalisme de JONES-DOLE, chacun des constituants intervenant à tour de rôle comme soluté, puis comme cosolvant de l'eau. Compte tenu des arguments développés dans le paragraphe (I. 3.), ces deux nonélectrolytes présentent l'intérêt d'avoir une action différente sur la structure de l'eau, l'un (TBA) étant un promoteur hydrophobe, l'autre (urée) étant considéré comme briseur hydrophile. En outre, ce système ne présente pas d'interactions électriques à longue distance de type DEBYE-HÜCKEL, ce qui nous permettra de ne pas tenir compte du terme en  $\sqrt{c}$  de l'équation de JONES-DOLE. Les mesures de l'enthalpie de dissolution de l'urée dans les mélanges eau-tert-butanol, puis



du *tert*-butanol dans les mélanges eau-urée ont été effectuées récemment (<sup>115</sup>). Les valeurs des coefficients B de viscosité et des volumes molaires standards de TBA, dans les mélanges eau-urée, sont consignées dans le Tableau 9; celles de l'urée dans les mélanges eau-TBA, dans le Tableau 10. Nous avons complété ces deux tableaux par les contributions à l'enthalpie libre molaire d'activation de l'écoulement visqueux des solutés et des solvants.

Sur la Figure 24, nous avons reporté les variations du coefficient B de TBA dans les transferts eau  $\rightarrow$  eau-urée :  $\Delta B_{\text{TBA}(w \rightarrow w+u)}$  en fonction de la molalité  $m_u$  de l'urée dans l'eau qui exprime la composition de chacun des mélanges. Sur le même graphe figure à l'inverse la courbe  $\Delta B_{u(w \rightarrow w+\text{TBA})} = f(m_{\text{TBA}})$  dont l'allure permet de constater que le comportement dans les mélanges eau-TBA de l'urée est comparable à celui des halogénures alcalins. La courbe présente en effet un minimum situé au voisinage de la composition correspondant au maximum de structure de ce mélange (III,2.1.). Dans une représentation homologue (Figure 25), les coefficients B ont été remplacés par les contributions à l'enthalpie libre standard d'activation des nonélectrolytes correspondants. Comme en témoignent les graphes, les variations de  $\Delta \mu_{t2}^\ddagger$  sont là encore très semblables quant à leurs formes à celles des coefficients B. Il serait intéressant, compte tenu des arguments développés dans le chapitre précédent (III.2.), de comparer ces variations avec celles des entropies homologues. L'ignorance des valeurs des enthalpies libres de transfert ne nous permettant pas d'effectuer une telle comparaison, nous pouvons faire remarquer toutefois qu'au signe près, les variations des enthalpies correspondantes sont analogues dans leur forme à celles des  $\Delta \mu_{t2}^\ddagger$  cf. (<sup>115</sup>).





COEFFICIENTS B, VOLUMES MOLAIRES STANDARDS ET ENTHALPIES LIBRES D'ACTIVATION

| m | B(c)<br>l.mol <sup>-1</sup> | 10 <sup>3</sup> $\overline{V}_1^O$<br>l.mol <sup>-1</sup> | 10 <sup>3</sup> $\overline{V}_2^O$<br>l.mol <sup>-1</sup> | $\Delta\mu_1^{O\ddagger}$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> | $\Delta\mu_2^{O\ddagger} - \Delta\mu_1^{O\ddagger}$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> | $\Delta\mu_2^{O\ddagger}$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> |
|---|-----------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 0 | 0,386                       | 18,1                                                      | 87,5                                                      | 9,2                                               | 54,1                                                                        | 63,3                                              |
| 1 | 0,373                       | 18,5                                                      | 87,5                                                      | 9,3                                               | 51,3                                                                        | 60,6                                              |
| 2 | 0,362                       | 19,0                                                      | 87,2                                                      | 9,5                                               | 49,0                                                                        | 58,5                                              |
| 3 | 0,353                       | 19,4                                                      | 87,3                                                      | 9,6                                               | 47,0                                                                        | 56,6                                              |
| 4 | 0,341                       | 19,8                                                      | 87,2                                                      | 9,8                                               | 44,8                                                                        | 54,6                                              |
| 5 | 0,332                       | 20,3                                                      | 86,9                                                      | 10,0                                              | 42,9                                                                        | 52,9                                              |



TABLEAU 10

UREE dans EAU-TBA

COEFFICIENTS B, VOLUMES MOLAIRES STANDARDS, ENTHALPIES LIBRES D'ACTIVATION

| m    | $B(c)$<br>l.mol <sup>-1</sup> | $10^3 \bar{V}_2^O$<br>l.mol <sup>-1</sup> | $10^3 \bar{V}_2^\ominus$<br>l.mol <sup>-1</sup> | $\Delta\mu_1^{\circ\ddagger}$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> | $\Delta\mu_2^{\circ\ddagger} - \Delta\mu_1^{\circ\ddagger}$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> | $\Delta\mu_2^{\circ\ddagger}$<br>kJ.mol <sup>-1</sup> |
|------|-------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 0    | 0,038                         | 18,1                                      | 44,2                                            | 9,2                                                   | 8,6                                                                                 | 17,8                                                  |
| 0,71 | 0,008                         | 18,9                                      | 44,0                                            | 9,9                                                   | 3,8                                                                                 | 13,7                                                  |
| 1,50 | -0,020                        | 19,8                                      | 44,1                                            | 10,7                                                  | 0,5                                                                                 | 11,2                                                  |
| 2,38 | -0,038                        | 20,8                                      | 43,7                                            | 11,4                                                  | -1,9                                                                                | 9,5                                                   |
| 3,37 | -0,049                        | 22,0                                      | 43,6                                            | 12,0                                                  | -3,2                                                                                | 8,8                                                   |
| 5,78 | -0,050                        | 24,6                                      | 43,6                                            | 13,0                                                  | -3,2                                                                                | 9,8                                                   |
| 8,99 | -0,039                        | 28,0                                      | 43,3                                            | 13,9                                                  | -2,2                                                                                | 11,7                                                  |



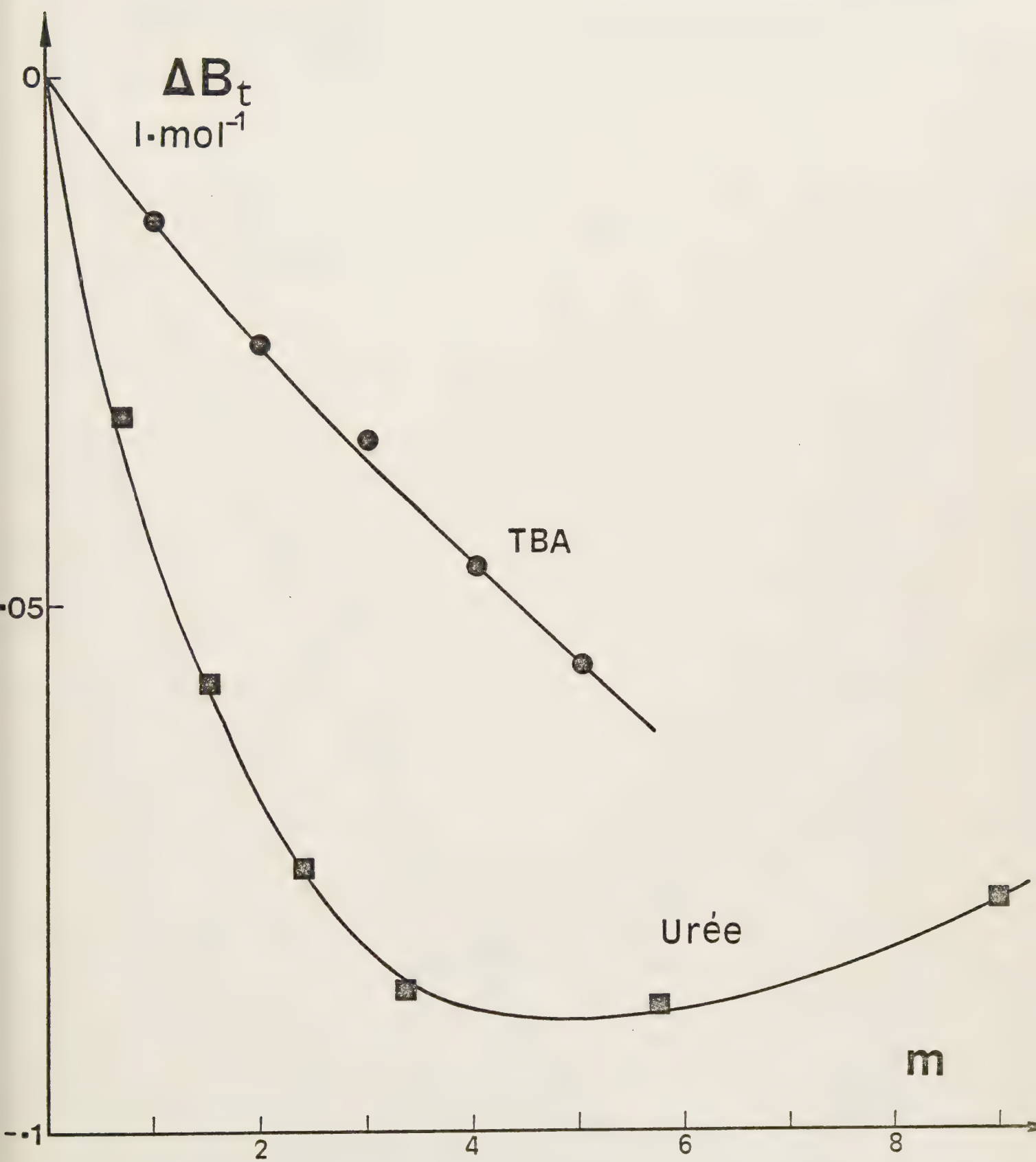


Fig. 24





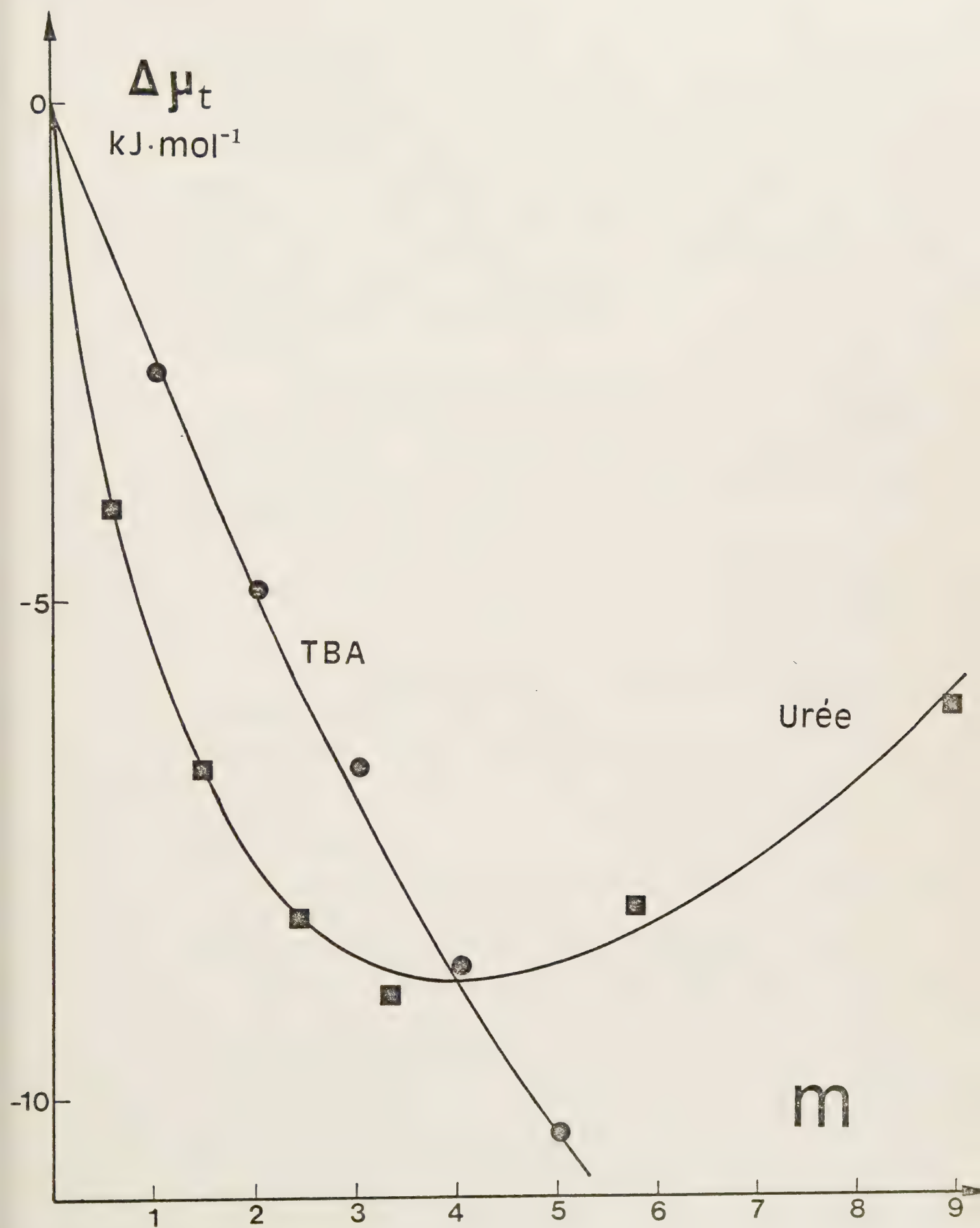


Fig. 25



## 1. 2. RELATIONS $j+w_{B_i} = f(w_{B_i} w_{B_j})$

Représentons le système ternaire par un triangle dont les sommets 1, 2, 3 représentent dans l'ordre les constituants purs: TBA, urée, eau. On s'intéressera à la région du triangle où les constituants du mélange sont miscibles (cf. Figure VI).

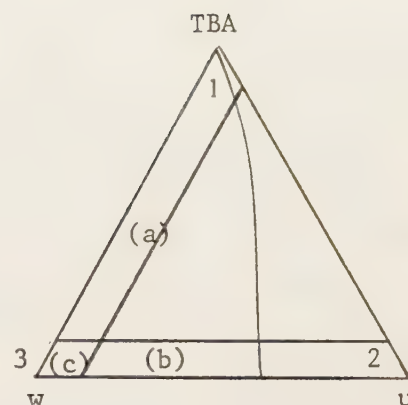


Fig. VI

Dans ce qui suit, nous admettrons que les concentrations sont suffisamment petites pour que la loi de JONES-DOLE s'applique. Rappelons que cette solution ternaire a été envisagée de telle manière qu'on est amené à considérer deux sortes de coefficient B :

- le coefficient  $w_{B_i}$  du soluté i dans l'eau
- $j+w_{B_i}$  : coefficient du soluté i dans le mélange j + eau.

Nous allons déterminer la relation qui existe entre ces deux sortes de coefficients.

Dans la zone (a) de la figure, on peut écrire :

$$\eta(1 + 2 + w) / \eta(1 + w) = 1 + {}^{1+w}B_2 {}^{1+w}m_2 \quad \{\text{IV. 1}\}$$

Dans la zone (b) :

$$\eta(1 + 2 + w) / \eta(2 + w) = 1 + {}^{2+w}B_1 {}^{2+w}m_1 \quad \{\text{IV. 2}\}$$

Dans la zone (c) où (a) et (b) se recouvrent :

$$\eta(1 + 2 + w) / \eta(w) = 1 + {}^wB_1 {}^w m_1 + {}^wB_2 {}^w m_2 \quad \{\text{IV. 3}\}$$

Pour les systèmes binaires :

$$\eta(1 + w) / \eta(w) = 1 + {}^wB_1 {}^w m_1 \quad \{\text{IV. 4}\}$$

$$\text{et } \eta(2 + w) / \eta(w) = 1 + {}^wB_2 {}^w m_2 \quad \{\text{IV. 5}\}$$



{IV.2} et {IV.5} entraînent :

$$\eta(1 + 2 + w) / \eta(w) = (1 + {}^wB_2 {}^w m_2) (1 + {}^{2+w}B_1 {}^{2+w} m_1)$$

et {IV.1} et {IV.4} :

$$\eta(1 + 2 + w) / \eta(w) = (1 + {}^wB_1 {}^w m_1) (1 + {}^{1+w}B_2 {}^{1+w} m_2)$$

{IV.6}

{IV.7}

En identifiant {IV.3} et {IV.6}, puis {IV.3} et {IV.7}, et compte tenu des relations entre les molalités exprimées dans l'eau pure et dans les mélanges binaires :

$${}^w m_1 = (1 + 10^{-3} m_2 M_2) {}^{2+w} m_1$$

{IV.8}

$${}^w m_2 = (1 + 10^{-3} m_1 M_1) {}^{1+w} m_2$$

on obtient les relations :

$${}^{2+w}B_1 = \frac{{}^wB_1 (1 + 10^{-3} {}^w m_2 M_2)}{1 + {}^wB_2 {}^w m_2}$$

$${}^{1+w}B_2 = \frac{{}^wB_2 (1 + 10^{-3} {}^w m_1 M_1)}{1 + {}^wB_1 {}^w m_1}$$

{IV.9}

Considérons la dérivée, par rapport à la concentration à l'origine de ces deux expressions :

$$\left( \frac{\partial {}^{1+w}B_2}{\partial m_1} \right)_{m_1=0} = - {}^wB_1 {}^wB_2 + \frac{M_1 {}^wB_2}{1000}$$

$$\left( \frac{\partial {}^{2+w}B_1}{\partial m_2} \right)_{m_2=0} = - {}^wB_1 {}^wB_2 + \frac{M_2 {}^wB_1}{1000}$$

{IV.10}



Il faut bien souligner que ces expressions ne sont applicables que dans la zone (c) de la Figure VI. L'application des relations {IV.10} au système qui nous intéresse donne :

$$\left( \frac{\partial B_{TBA}}{\partial m_u} \right)_{m_u=0} = 0,008$$

$$\left( \frac{\partial B_u}{\partial m_{TBA}} \right)_{m_{TBA}=0} = - 0,012$$

La pente à l'origine de  $B_{TBA}=f(m_u)$  est positive, ce que ne laisse pas prévoir l'allure du graphe correspondant (cf. Figure 24). Un tel résultat ne doit pas surprendre, parce que les mesures ont été effectuées avec une précision suffisante qu'en dehors de la zone (c).

La conclusion que l'on peut en tirer est que pour pouvoir effectuer une comparaison des valeurs des pentes à l'origine calculées à l'aide des relations {IV.10} et celles déterminées graphiquement, il faudrait connaître le terme d'excès de la viscosité relative de cette solution ternaire.

## 2. PROPOSITION D'UN NOUVEAU FORMALISME

### 2. 1. EXPRESSIONS DE LA VISCOSITE RELATIVE

D'une manière générale, quand on parle de "viscosité des mélanges", une discrimination très nette est faite entre les solutions d'une part que l'on connaît bien dans le domaine des basses concentrations, et les mélanges de liquides d'autre part. La viscosité de ces derniers est





communément représentée dans toute la gamme de composition, par des lois basées sur le modèle semi-empirique de HILL (116) (117) (118). Ce modèle permet de relier la viscosité  $\eta_m$  du mélange à celle des produits purs  $\eta_A$  et  $\eta_B$  par l'expression quadratique suivante :

$$\eta_m \sigma_m = x_A^2 \eta_A \sigma_A + x_B^2 \eta_B \sigma_B + 2 x_A x_B \eta_{AB} \sigma_{AB}$$

où les  $\sigma$  sont des quantités liées aux diamètres moléculaires. En ce qui concerne les solutions binaires et ternaires de concentration moyenne, les lois sont relativement rares. On peut citer les travaux récents de GOLDSACK et FRANCHETTO (119) qui ont exprimé à partir de la théorie des vitesses absolues de réaction la viscosité des mélanges de deux électrolytes simples dans l'eau.

Ces lois, quoiqu'étant d'un intérêt certain, présentent à notre avis l'inconvénient de ne pas permettre de retrouver de façon simple à dilution infinie la loi limite de JONES-DOLE.

Notre objectif est ici de rechercher la viscosité d'excès d'une solution aqueuse de deux nonélectrolytes. Il semble que la démarche logique, compte tenu de ce qui a été dit plus haut, soit de s'occuper au préalable des lois d'excès dont on dispose, dans le cas d'une solution contenant un seul nonélectrolyte dans l'eau. Nous savons à cet égard (II.2.2.) que la viscosité relative peut s'écrire dans un domaine de concentration beaucoup plus étendu que celui de la loi limite :

$$\eta_r = 1 + Bm + Dm^2$$

$$\text{avec } B = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{m} = \left( \frac{\partial \eta_r}{\partial m} \right)_{m=0}$$



Nous savons également que le coefficient  $D$  n'est pas défini habituellement à dilution infinie et que de ce fait sa détermination présente certaines ambiguïtés. Nous proposons par analogie et de façon tout à fait formelle de généraliser cette écriture en écrivant la viscosité relative d'une telle solution sous la forme du développement en série suivant :

$$\eta_r(m_N) = 1 + B_N m_N + b_{NN} m_N^2 + b_{NNN} m_N^3 + \dots \quad \{\text{IV.11}\}$$

$m_N$  étant la molalité du nonélectrolyte dans l'eau.

Si on développe  $\eta_r(m_N)$  en série de TAYLOR au voisinage de  $m_N=0$ , on s'aperçoit que  $B_N$  est identique au coefficient du terme du premier degré. En vertu de l'unicité du développement, les coefficients d'ordre supérieur se détermineront de la façon suivante :

$$b_{NN} = \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 \eta_r}{\partial m_N^2} \right)_{m_N=0} = \lim_{m_N \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1 - B_N m_N}{m_N^2} \quad \{\text{IV.12}\}$$

$$b_{NNN} = \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 \eta_r}{\partial m_N^3} \right)_{m_N=0} = \lim_{m_N \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1 - B_N m_N - b_{NN} m_N^2}{m_N^3}$$

- - - - -

Sans effectuer d'hypothèse sur la nature des termes d'excès, les coefficients de viscosité sont tous ainsi définis à dilution infinie. On peut maintenant généraliser ce développement à une solution de deux nonélectrolytes 1 et 2 dans l'eau en développant de même  $\eta_r(m_1, m_2)$  en série



de TAYLOR au voisinage de  $m_1=0$  et  $m_2=0$  :

$$\begin{aligned} \eta_r(m_1, m_2) = & 1 + B_1 m_1 + B_2 m_2 + b_{11} m_1^2 + 2 b_{12} m_1 m_2 + \\ & + b_{22} m_2^2 + b_{111} m_1^3 + 3 b_{112} m_1^2 m_2 + 3 b_{122} m_1 m_2^2 + b_{222} m_2^3 + \dots \end{aligned}$$

$$B_i = \frac{1}{1!} \left( \frac{\partial \eta_r}{\partial m_i} \right)_{m_i=0} \quad \{\text{IV. 13}\}$$

avec

$$b_{ii} = \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 \eta_r}{\partial m_i^2} \right)_{m_i=0} ; \quad b_{ij} = \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 \eta_r}{\partial m_i \partial m_j} \right)_{m_i=m_j=0}$$

\{\text{IV. 14}\}

$$b_{iii} = \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 \eta_r}{\partial m_i^3} \right)_{m_i=0} ; \quad b_{iiij} = \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 \eta_r}{\partial m_i^2 \partial m_j} \right)_{m_i=m_j=0}$$

- - - - -

Cette définition pourrait s'étendre à un mélange de  $n$  nonélectrolytes. Si d'un point de vue purement mathématique, les développements en série de  $\eta_r$  sont vérifiés au voisinage de  $m_i=0$ , seule l'expérience pourra nous dire dans quel domaine de concentration à partir de 0 ce type de développement reste valable. Notre premier souci sera de vérifier si les résultats des mesures des viscosités relatives dans le mélange qui nous intéresse, et dans la zone de concentration (c) de la Figure VI, sont bien prédits par ce type de relation.



## 2. 2. DETERMINATION DES COEFFICIENTS DU SECOND ORDRE DU SYSTEME

### 2. 2. 1. $b_{11}$ et $b_{22}$

L'expérience montre que l'équation {IV.11} vérifie les données expérimentales à mieux que 1 ‰ dans les domaines suivants :

TBA dans l'eau entre 0 et 2 m ; par suite :

$$\eta_r = 1 + 0,386m + 0,054m^2 - 0,0044m^3 \quad \{\text{IV.15}\}$$

urée dans l'eau entre 0 et 3,5 m :

$$\eta_r = 1 + 0,038m + 0,0015m^2 \quad \{\text{IV.16}\}$$

La méthode de détermination de ces coefficients est exposée plus loin (VII.1.3.).

### 2. 2. 2. DETERMINATION DE $b_{12}$

Dans le but de faciliter l'exploitation des mesures, nous allons réaliser des dilutions telles que les molalités des solutés dans l'eau restent dans le rapport

$$\frac{m_1}{m_2} = r$$

L'équation {IV.13} devient :

$$\begin{aligned} \eta_r(m_2, m_2) = 1 + (rB_1 + B_2)m_2 + (r^2b_{11} + 2rb_{12} + b_{22})m_2^2 \\ + (r^3b_{111} + 3r^2b_{112} + 3rb_{221} + b_{222})m_2^3 + \dots \end{aligned}$$

Posons  $m_2 = m$





$$G(m) = \frac{\eta_r - 1 - (rB_1 + B_2)m}{m^2} = (r^2b_{11} + 2rb_{12} + b_{22}) + (r^3b_{111} + 3r^2b_{112} + 3rb_{221} + b_{222})m \quad \{\text{IV.17}\}$$

Quand la proportion en TBA est faible devant celle de l'urée:  $m_1 \ll m_2$ ; on peut alors négliger  $r^2$ . En extrapolant la droite  $G(m)$ , on a le terme constant du second membre de {IV.17}.

L'exploitation de nos mesures donne (VII.1.3.) :

$$2 r b_{12} + b_{22} = -2,4 \cdot 10^{-3} \quad \text{avec } r = 0,1138$$

$$\text{et compte tenu de \{IV.16\}: } \underline{\underline{b_{12} = -0,017}}$$

Inversement, plaçons nous dans le cas  $m_2 \ll m_1$

$$r^2 b_{11} + 2 r b_{12} = 5,0 \quad \text{avec } r = 10,002$$

$$\text{et } b_{11} = 0,054$$

$$\text{ce qui entraîne : } \underline{\underline{b_{12} = -0,020}}$$

Le cas  $r = 1$  présente l'avantage de simplifier les calculs et de se placer dans de meilleures conditions expérimentales (VII. 1.3.2.). La relation {IV.13} s'écrit alors :

$$\eta_r(m) = 1 + (B_1+B_2)m + (b_{11}+2b_{12}+b_{22})m^2 + (b_{111}+3b_{112}+...)m^3 + \dots$$

$$\text{et } G = \frac{\eta_r - 1 - (B_1+B_2)m}{m^2} = (b_{11}+2b_{12}+b_{22}) + (b_{111}+3b_{112}+...)m$$

Nos mesures donnent par cette méthode :

$$\underline{\underline{b_{12} = -1,7 \cdot 10^{-2}}}$$

A l'incertitude des mesures près, on peut dire sur ce cas particulier que  $b_{12}$  est indépendant de  $r$ , c'est-à-dire de la



proportion en urée ou en TBA dans le mélange. Autrement dit, l'écriture proposée de la viscosité relative {IV.13} est variable quelles que soient les valeurs de la molalité des constituants 1 et 2 de ce mélange. Cette expression est à rapprocher de celle proposée par DESNOYERS et al. (115) pour exprimer des grandeurs thermodynamiques dans ces mêmes mélanges. Quoique le phénomène envisagé ici soit très différent, on peut penser par analogie, et compte tenu des résultats qui précèdent, que le coefficient  $b_{12}$  caractérise les interactions par paires urée-TBA. Cette hypothèse demande bien entendu à être vérifiée; c'est ce que nous nous proposons de faire dans la suite de ce travail.

### 2. 3. CALCUL DE $^{2+w}B_1$ ET $^{1+w}B_2$ A L'AIDE DE LA NOUVELLE EXPRESSION DE $\eta_r$

Dans ce qui va suivre, pour alléger les notations, l'indice w, caractéristique du solvant eau, sera omis. En vertu de {IV.11} et {IV.13}, on a :

$$\eta_r(1+w) = \eta(1+w) / \eta(w) = 1 + B_1 m_1 + b_{11} m_1^2 + b_{111} m_1^3 + \dots \quad \{IV.18\}$$

$$\begin{aligned} \eta_r(1+2+w) = \eta(1+2+w) / \eta(w) = & 1 + B_1 m_1 + B_2 m_2 + b_{11} m_1^2 \\ & + 2b_{12} m_1 m_2 + b_{22} m_2^2 + b_{111} m_1^3 + 3b_{112} m_1^2 m_2 \\ & + 3b_{221} m_2^2 m_1 + b_{222} m_2^3 + \dots \end{aligned} \quad \{IV.19\}$$

Or :

$$\frac{\eta(1+2+w)}{\eta(w)} - \frac{\eta(1+w)}{\eta(w)} = \frac{\eta(1+w)}{\eta(w)} \left( \frac{\eta(1+2+w)}{\eta(1+w)} - 1 \right) \quad \{IV.20\}$$

$\frac{\eta(1+2+w)}{\eta(1+w)}$  est égal à :  $1 + ^{1+w}B_2 ^{1+w}m_2$  dans le domaine (a) de la Figure VI. Dans le domaine où le constituant 2 est à



dilution infinie, les coefficients  $b$  de viscosité sur lesquels figure en indice au moins deux fois le constituant 2 seront négligés. En effet, par analogie à ce que nous avons dit plus haut, ceci est valable dans la mesure où l'on considère que l'indice 22 est caractéristique des interactions à courte distance du soluté 2 avec lui-même. Par suite, compte tenu de {IV.17}, {IV.18} et {IV.19} :

$$B_2 m_2 + 2b_{12} m_1 m_2 + 3b_{112} m_1^2 m_2 + \dots = \eta_r^{(1+w)} B_2^{1+w} m_2^{1+w}$$

$$= \frac{\eta_r^{(1+w)} B_2^{1+w} m_2}{1 + 10^{-3} m_1 M_1}$$

et en simplifiant par  $m_2$ , il vient

$$\frac{\eta_r^{(1+w)} B_2^{1+w}}{1 + 10^{-3} m_1 M_1} = B_2 + 2b_{12} m_1 + 3b_{112} m_1^2 + \dots = {}^{1+w}F_2$$

On démontrerait de même :

{IV.21}

$$\frac{\eta_r^{(2+w)} B_1^{2+w}}{1 + 10^{-3} m_2 M_2} = B_1 + 2b_{12} m_2 + 3b_{221} m_2^2 + \dots = {}^{2+w}F_1$$

Calculons les dérivées de  ${}^{2+w}F_1$  et  ${}^{1+w}F_2$  respectivement par rapport à  $m_2$  et  $m_1$ . On obtient les deux expressions intéressantes suivantes :

$$\left( \frac{\partial {}^{1+w}F_2}{\partial m_1} \right)_{m_1=0} = \lim_{m_1 \rightarrow 0} \frac{{}^{1+w}F_2 - B_2}{m_1} = 2 b_{12}$$

{IV.22}

$$\left( \frac{\partial {}^{2+w}F_1}{\partial m_2} \right)_{m_2=0} = \lim_{m_2 \rightarrow 0} \frac{{}^{2+w}F_1 - B_1}{m_2} = 2 b_{12}$$



Dans le Tableau 11 figurent les valeurs des coefficients  $B^{(m)}$ ,  $F$  et  $\frac{F-B}{m}$  respectivement de TBA et urée dans les mélanges eau-urée et eau-TBA.

Nous avons vu que si  $\Delta B_{TBA(w \rightarrow w+u)} = f(m_u)$  et  $\Delta B_{u(w \rightarrow w+TBA)} = g(m_{TBA})$  n'ont pas la même pente à l'origine (cf. Figure 24), par contre les graphes homologues en  $F$  (cf. Figure 26) doivent avoir dans la mesure où  $b_{12}$  représente bien les interactions par paires soluté-1 soluté-2, une pente identique à molalité nulle. Examinons les courbes  $\frac{F-B}{m} = f(m)$  de la Figure 27). Il est difficile d'affirmer qu'elles convergent en un même point pour  $m = 0$ , étant donné qu'il est pratiquement impossible d'étudier de façon précise le domaine de concentration  $0 - 0,5 m$ , la variation du coefficient  $B$  dans cette zone n'étant pas assez grande vis-à-vis de la précision sur la mesure de  $B$ . Tout ce que l'on peut dire, avec les réserves qui s'imposent quant à l'extrapolation de ce type de courbes, c'est que  $2 b_{12}$  semble compris entre  $-0,02$  et  $-0,03$  si on se réfère à  $F_u - B_u / m_{TBA} = f(m_{TBA})$  et entre  $-0,03$  et  $-0,04$  si on se réfère à  $F_{TBA} - B_{TBA} / m_u = f(m_u)$ . Cela n'est pas en contradiction avec la détermination de  $b_{12}$  effectuée de façon plus précise au paragraphe précédent.

Revenons aux équations {IV.21}. L'expression de  $1+w_{F_2}$ ,  $2+w_{F_1}$ , et la relation {IV.11} donnent :

$$1+w_{B_2} = \frac{(B_2 + 2b_{12}m_1 + 3b_{112}m_1^2 + \dots) (1+10^{-3}m_1M_1)}{1+B_1m_1 + b_{11}m_1^2 + b_{111}m_1^3 + \dots}$$

{IV.23}

$$2+w_{B_1} = \frac{(B_1 + 2b_{12}m_2 + 3b_{112}m_2^2 + \dots) (1+10^{-3}m_2M_2)}{1+B_2m_2 + b_{22}m_2^2 + b_{222}m_2^3 + \dots}$$





TABEAU 11

TBA DANS EAU-UREE - UREE DANS EAU-TBA - Détermination de F et  $\frac{F - B}{m}$

| $m_U$ | $B_{TBA}^{(m)}$<br>kg.mol <sup>-1</sup> | $F_{TBA}$<br>kg.mol <sup>-1</sup> | $\frac{F - B}{m}$ | $m_{TBA}$ | $B_U^{(m)}$<br>kg.mol <sup>-1</sup> | $F_U$<br>kg.mol <sup>-1</sup> | $\frac{F - B}{m}$ |
|-------|-----------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| 0     | 0,386                                   | 0,386                             | indéterminé       |           | 0,038                               | 0                             | indéterminé       |
| 1     | 0,377                                   | 0,370                             | -0,017            | 0,71      | 0,009                               | -0,027                        | -0,038            |
| 2     | 0,371                                   | 0,357                             | -0,014            | 1,50      | -0,019                              | -0,067                        | -0,045            |
| 3     | 0,366                                   | 0,349                             | -0,012            | 2,38      | -0,037                              | -0,104                        | -0,044            |
| 4     | 0,358                                   | 0,339                             | -0,011            | 3,37      | -0,047                              | -0,138                        | -0,041            |
| 5     | 0,352                                   | 0,333                             | -0,010            | 5,78      | -0,047                              | -0,155                        | -0,028            |



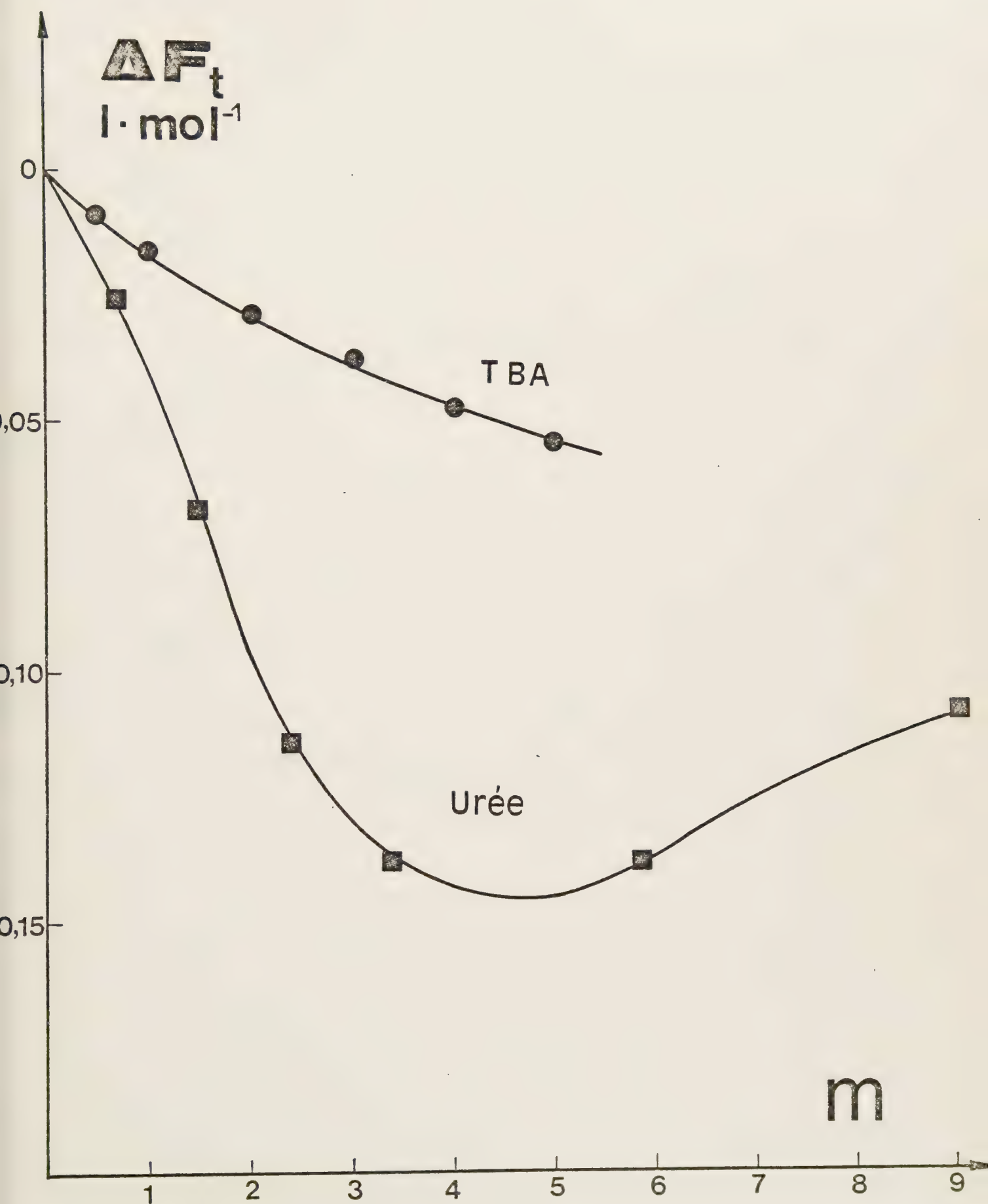


Fig. 26



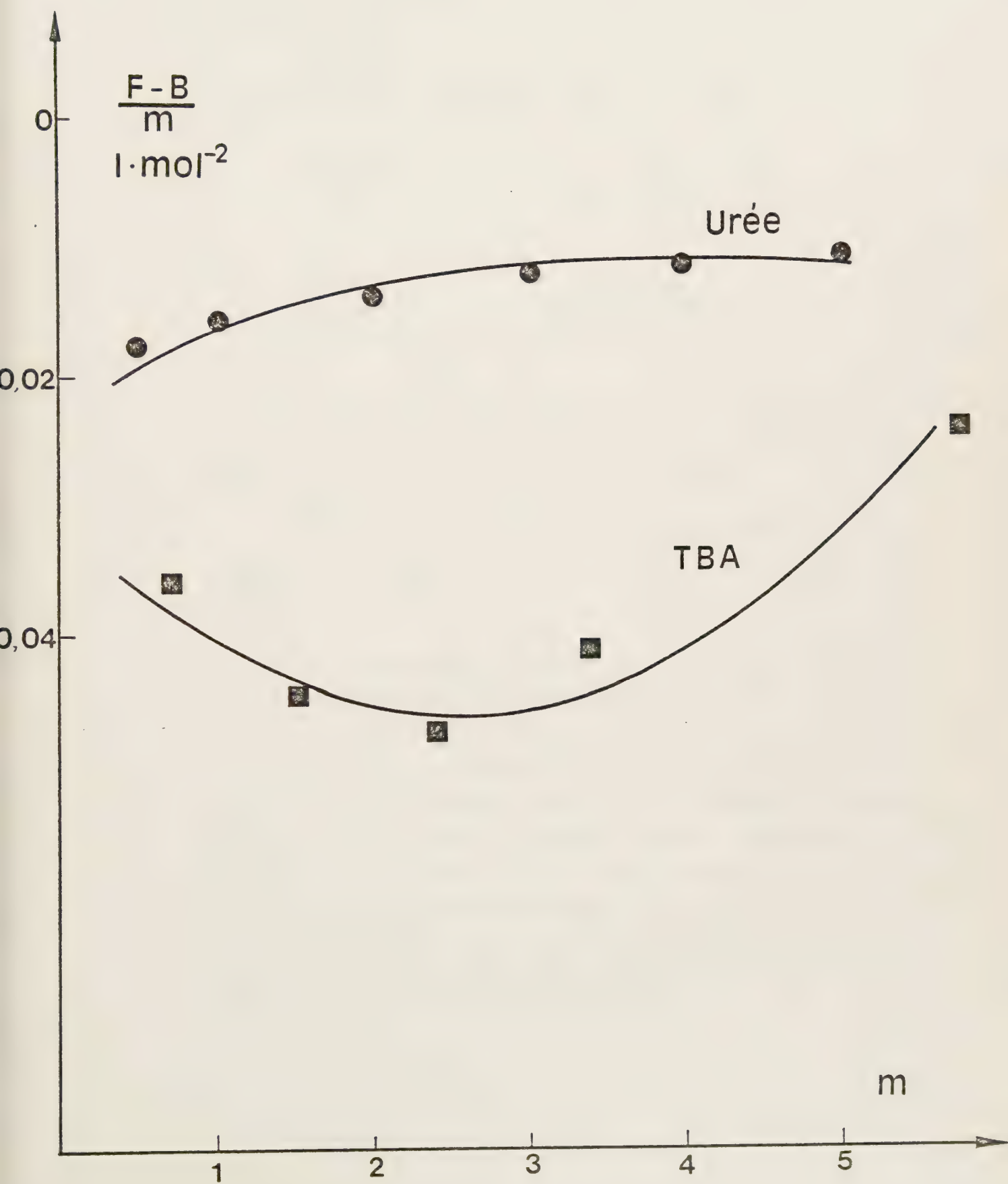


Fig. 27



ce qui permet de retrouver dans le domaine (c) de la Figure VI les équations {IV.9} obtenues par le formalisme de JONES-DOLE.

Dérivons les expressions {IV.23} par rapport à la concentration; à molalité nulle, on obtient :

$$\left( \frac{\partial^{1+w} B_2}{\partial m_1} \right)_{m_1=0} = 2 b_{12} + B_2 \left( \frac{M_1}{10^3} - B_1 \right) \quad \text{{IV.24}}$$

$$\left( \frac{\partial^{2+w} B_1}{\partial m_2} \right)_{m_2=0} = 2 b_{12} + B_1 \left( \frac{M_2}{10^3} - B_2 \right)$$

On remarque immédiatement qu'on ne retrouve pas exactement les équations {IV.10}, le coefficient d'interaction par paire  $2b_{12}$  s'ajoutant aux seconds membres.

Dans le cas particulier qui nous concerne, on a :

$$\left( \frac{\partial B_{TBA}}{\partial m_u} \right) = -0,025 \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial B_u}{\partial m_{TBA}} \right) = -0,046$$

ce qui est cette fois en parfait accord avec l'expérience à l'incertitude des mesures près. Voir Figure 24.

A la précédente étape de notre raisonnement, on pouvait penser que la contradiction rencontrée entre les calculs et l'expérience était liée au manque de mesures précises dans la zone de concentration inférieure à 0,5 m. De fait, la relation {IV.10} était incomplète. La concordance de valeurs expérimentales des pentes à l'origine et de celles calculées par les relations {IV.24} apporte un argument de plus en faveur de l'écriture proposée pour la viscosité d'excès du système étudié.





## C H A P I T R E V

EXPRESSION DE LA VISCOSITE D'EXCES DES MELANGES TERNAIRES  
EAU-ELECTROLYTE-NONELECTROLYTE A L'AIDE DU NOUVEAU FORMALISME1. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons montré dans le cas d'un nonélectrolyte dans l'eau, que si on développait la fonction  $\eta_r(m_N)$  en série de TAYLOR au voisinage de  $m_N = 0$ , la somme des deux premiers termes représentait l'expression de la loi limite de JONES-DOLE. Nous avons ensuite postulé, puis vérifié expérimentalement que la somme des termes suivants représentait la viscosité d'excès dans un domaine de concentration appréciable. L'écriture, généralisée ensuite à un mélange de deux nonélectrolytes  $i$  et  $j$  dans l'eau, a fait apparaître des coefficients du deuxième ordre  $b_{ij}$  dont les propriétés sont telles que dans ce cas particulier ils peuvent caractériser les interactions par paires entre solutés. En outre, les termes d'excès ainsi définis nous ont permis de calculer les pentes à l'origine des graphes  $j^{+w}B_i = f(m_j)$ , apportant ainsi un support supplémentaire à notre proposition. Sans pouvoir nous appuyer sur une théorie analogue à celle de MAC MILLAN - MAYER, nous allons postuler que les coefficients



du deuxième ordre  $b_{ij}$  représentent les interactions par paires, ceux du troisième ordre  $b_{ijk}$  les interactions par triplets, etc... Nous allons ensuite étendre cette écriture aux systèmes ternaires électrolytes-nonélectrolytes-eau, et nous allons nous attacher à montrer que le formalisme proposé paraît cohérent.

Si l'on revient à l'expression générale d'une fonction thermodynamique d'excès dans un mélange ternaire quelconque (<sup>121</sup>), DESNOYERS, MOREL et al. l'ont appliquée aux systèmes ternaires contenant  $m_N$  moles de nonélectrolyte et  $m_E$  moles d'électrolyte 1 - 1. La fonction d'excès devient alors :

$$F^{EX}(m_N, m_E) = -\frac{4}{3} RTA m_E^{3/2} + 4 f_{EE} m_E^2 + 8 f_{EEE} m_E^3 \\ + f_{NN} m_N^2 + f_{NNN} m_N^3 + 4 f_{EN} m_E m_N + 6 f_{EN} + \dots \quad \{V. 1\}$$

où le coefficient en  $m^{3/2}$  rend compte des interactions électriques à longue distance,  $A$  étant le paramètre de la loi limite de DEBYE-HÜCKEL dans l'eau. Les paramètres  $f$  qui concernent l'électrolyte sont ici des paramètres moyens; ainsi pour les paires :

$$f_{EE} = \frac{f_{++} + f_{--} + 2f_{+-}}{4} \quad \{V. 2\} \\ f_{EN} = \frac{f_{+N} + f_{-N}}{2}$$

Remarquons que si nous déterminons ces paramètres pour différents électrolytes 1 - 1,  $f_{EN}$  doit posséder la propriété d'additivité ionique; il n'en est pas de même pour  $f_{EE}$ . Ce formalisme s'est révélé fructueux pour expliciter les grandeurs thermodynamiques de transfert en milieu dilué, les constantes de "relargage" de N par E et leurs variations



avec T et P, en les reliant aux coefficients  $f_{EN}$  qui ont été déterminés pour les fonctions thermodynamiques G, H, S, V et  $C_p$  dans les systèmes ternaires halogénures alcalins-alcool tert-butylque-eau (<sup>121</sup>).

## 2. PRESENTATION DU FORMALISME

Dans le domaine de la viscosité des solutions aqueuses d'électrolytes, nous avons vu (II.2.2) que la viscosité relative pouvait s'écrire :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A C^{1/2} + B C + D C^2$$

où le coefficient A de FALKENHAGEN rend compte des interactions ioniques, B le coefficient de JONES-DOLE est caractéristique des interactions ion-solvant, et

D un coefficient dont l'introduction est nécessaire aux concentrations élevées.

Nous allons là encore identifier les termes supplémentaires à ceux de la loi idéale de JONES-DOLE à des termes d'interaction par paires, triplets, etc. des différents solutés responsables d'une viscosité d'excès de la solution. Ainsi dans l'échelle des molalités, nous écrirons la viscosité relative d'une solution d'électrolyte 1 - 1 :

$$\eta_r(m_E) = 1 + A_E m_E^{1/2} + B_E m_E + 4b_{EE} m_E^2 + 8b_{EEE} m_E^3 + \dots \quad \{V. 3\}$$

Dans cette expression, les coefficients sont tous définis à dilution infinie, et doivent être obtenus, comme nous l'avons vu dans le cas des nonélectrolytes, par extrapolation de proche en proche :



$$B_E = \lim_{m \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_r - 1 - A_E m^{1/2}}{m_E} \right)$$

{V. 4}

$$4b_{EE} = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1 - A_E m_E^{1/2} - B_E m_E}{m_E^2}$$

-----

Pour une solution contenant un électrolyte et un nonélectrolyte

$$\begin{aligned} \eta_r(m_E, m_N) = & 1 + A_E m_E^{1/2} + B_E m_E + B_N m_N + \\ & 4b_{EE} m_E^2 + 4b_{EN} m_E m_N + b_{NN} m_N^2 + 8b_{EEE} m_E^3 + \\ & b_{NNN} m_N^3 + 6b_{ENN} m_E m_N^2 + 12b_{EEN} m_E^2 m_N + \dots \end{aligned} \quad \text{{V. 5}}$$

On pourra poser pour simplifier

$$4b_{EE} = D_{EE} \quad ; \quad b_{NN} = D_{NN} \quad ; \quad 4b_{EN} = D_{EN} \quad ; \quad b_{NNN} = E_{NNN}$$

$$8b_{EEE} = E_{EEE} \quad ; \quad 6b_{ENN} = E_{ENN} \quad ; \quad 12b_{EEN} = E_{EEN} \quad \text{{V. 6}}$$

Les nombres entiers qui multiplient les termes d'interaction  $b_{ij}$  et  $b_{ijk}$  se justifient par le fait que ces termes sont les moyennes suivantes des termes d'interaction ioniques

$$\begin{aligned} b_{EE} &= \frac{b_{++} + b_{--} + 2b_{+-}}{4} \quad ; \quad b_{EN} = \frac{b_{+N} + b_{-N}}{2} \\ b_{EEE} &= \frac{b_{+++} + b_{---} + 3b_{++-} + 3b_{--+}}{8} \end{aligned} \quad \text{{V. 7}}$$

$$b_{ENN} = \frac{b_{+NN} + b_{-NN}}{2} \quad ; \quad b_{EEN} = \frac{b_{++N} + b_{--N} + 2b_{+-N}}{4}$$





Nous nous sommes attachés ici à déterminer les différents coefficients définis plus haut dans les mélanges eau-halogénures alcalins-TBA. Pour cela, nous avons admis que ces coefficients étaient, comme dans le cas du mélange eau-TBA-urée, indépendants des proportions respectives en TBA et urée dans l'eau. Aussi, les coefficients de viscosité du second ordre ont été déterminés à des molalités  $m_E = m_N = m$ .

L'expérience montre que les relations {V. 3} et {V. 5} vérifient bien les mesures dans l'intervalle de concentration 0-2m environ (VII.1.3.), les diverses méthodes de détermination de ces coefficients et leurs critiques étant exposées au Chapitre VII.

### 3. COEFFICIENTS $b_{EE}$

Pour tous les électrolytes étudiés, sauf HCl, ceux-ci sont positifs (cf. Tableau 12). La contribution des interactions par paires des ions à la viscosité est donc en général positive. Mais ces coefficients ont une signification complexe puisqu'ils représentent une moyenne de diverses interactions : anion-cation, anion-anion, cation-cation, aucune n'étant négligeable a priori même si l'on peut penser que la première est prépondérante. Il est donc difficile d'imaginer un modèle qualitatif expliquant le signe de cette contribution. Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction de ce chapitre, on voit que ces coefficients ne possèdent pas la propriété d'additivité ionique. En effet

$$b_{\text{KCl}, \text{KCl}} - b_{\text{NaCl}, \text{NaCl}} \neq b_{\text{KI}, \text{KI}} - b_{\text{NaI}, \text{NaI}} \neq b_{\text{KBr}, \text{KBr}} - b_{\text{NaBr}, \text{NaBr}}$$

Pour déterminer  $b_{EE}$  (VII.1.3), on n'a tenu compte dans l'expression de  $\eta_r$  que du terme  $A_E$  (coefficient d'interaction électrique à longue distance entre les ions de charges



TABLEAU 12

COEFFICIENTS DE VISCOSITE DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ELECTROLYTES  
à 25° C

| Electrolytes | $10^3 A_E$<br>$\text{mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$ | $10^3 B_E$<br>$\text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ | $4 b_{EE}$                     |             |
|--------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------|-------------|
|              |                                                         |                                                 | littérature<br>(coefficient D) | nos valeurs |
| HCl          | 2,1                                                     | 62                                              |                                | -12         |
| LiCl         | 6,8                                                     | 138                                             | 10 (c)                         | 1           |
| NaCl         | 6,0                                                     | 79                                              | 8 (a)<br>7 (c)                 | 8           |
| KCl          | 5,0                                                     | -14                                             | 1 (a) *<br>2 (c) *             | 10          |
| RbCl         | 4,9                                                     | -37 (b)                                         | 14 (c)                         | 12          |
| CsCl         | 4,9                                                     | -50 (c)                                         | 12 (c)                         | 16          |
| KBr          | 4,9                                                     | -49 (b)                                         | 11 (c) *                       | 19          |
| KI           | 5,0                                                     | -83                                             | 0 (a)<br>23 (c)                | 24          |
| NaBr         | 5,9                                                     | 44 (b)                                          | 11 (c) *                       | 15          |
| NaI          | 6,0                                                     | 6                                               | 17 (c)                         | 18          |

\* dans l'échelle molaire

(a) réf (63)

(b) réf (9)

(c) réf (67)



positives et négatives) et du terme idéal de la loi de JONES-DOLE. L'expression montre que l'on peut procéder de la sorte pour les fonctions  $V$ ,  $C_p$  qui ne dépendent pas trop des interactions électriques; on obtient alors une variation linéaire de la grandeur d'excès avec la concentration, jusqu'à des concentrations de l'ordre de 1 m. Pour  $G$ ,  $H$ ,  $S$ , il est nécessaire de faire appel à des polynômes à puissances demi-entières de la concentration qui expriment mieux les variations de ce type d'interaction (I.2.2.); par suite, on ne peut obtenir un paramètre d'interaction par paire par simple extrapolation. La viscosité peut se classer avec les premières fonctions dont nous venons de parler, même si l'on peut penser que des coefficients comme  $B_E$  sont entâchés d'une contribution ion-ion que n'explicite pas entièrement la loi limite de FALKENHAGEN (<sup>124</sup>). Nous avons déjà vu qu'une relation empirique très intéressante entre le coefficient  $B_E$  et l'entropie d'hydratation des ions en solution a été mise en évidence par NIGHTINGALE :  $B_E$  décroît linéairement lorsque croît l'entropie d'hydratation des ions, donnant ainsi un support thermodynamique au concept d'ions briseurs ( $B < 0$ ) et promoteurs ( $B > 0$ ) de structure. Ecrivons la relation donnant l'entropie d'excès d'une solution d'électrolyte exprimée en fonction de sa molalité dans 1000 g d'eau (I.4.2.)

$$TS^{EX} = Am^{3/2} + Bm^2 + Cm^{5/2} + Dm^3 + \dots$$

l'entropie molaire à  $T = 298,16$  K s'écrit :

$$\bar{S}^{EX} = \frac{1}{298,16} \frac{\partial (TS^{EX})}{\partial m} = A_S m^{1/2} + B_S m + C_S m^{3/2} + D_S m^2 + \dots$$

Le paramètre  $S_{EE}$  caractéristique de la contribution entropique d'interaction par paires ne pouvant être obtenu, on approchera sa valeur en calculant la quantité

$$4S'_{EE} = \frac{\bar{S}^{EX} - A_S m^{1/2}}{m} \quad \text{pour } m = 0,0001$$



concentration à laquelle on peut admettre que la loi limite de DEBYE-HÜCKEL rend correctement compte des interactions électriques, et que les contributions des termes supérieures sont négligeables (cf. Tableau 13). Sur la figure 28 on voit que la corrélation obtenue entre  $b_{EE}$  et  $S'_{EE}$  est significative. Cependant, compte tenu des approximations faites, nous nous bornerons à constater que les coefficients  $b_{EE}$  croissent de façon sensiblement inversement proportionnelle à l'entropie d'excès de la solution.

#### 4. $b_{EN}$

Examinons maintenant les paramètres  $b_{EN}$  caractéristiques, selon notre hypothèse, des interactions électrolyte-nonélectrolyte. Ceux-ci doivent alors satisfaire au critère d'additivité ionique. Les résultats du tableau 14 montrent que, compte tenu de l'imprécision prévisible sur ces grandeurs, ce critère est parfaitement vérifié. En effet :

| $b_{E,TBA}$ | $Cl^-$ | $\Delta$ | $Br^-$ | $\Delta$ | $I^-$ |
|-------------|--------|----------|--------|----------|-------|
| $N_a^+$     |        | 7        |        | 7        |       |
| $\Delta$    | 12     | .....    | 11     | .....    | 10    |
| $K^+$       |        | 6        |        | 6        |       |





TABLEAU 13

FONCTIONS THERMODYNAMIQUES D'EXCES DES INTERACTIONS  
PAR PAIRES ELECTROLYTE-TBA DANS L'EAU à 25°C

| Electrolyte | $S'_{EE}$<br>$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-2} \text{kg}$ | $S_{EN}$<br>$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-2} \text{kg}$ | Electrolyte | $S'_{EE}$<br>$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-2} \text{kg}$ | $S_{EN}$<br>$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-2} \text{kg}$ |
|-------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| HCl         | -4,6                                                    | 1,25                                                   | CsCl        | -6,5                                                    | 0,81                                                   |
| LiCl        | -5,0                                                    | 0,30                                                   | KBr         | -6,9                                                    | 0,99                                                   |
| NaCl        | -6,2                                                    | 0,72                                                   | KI          | -7,2                                                    | 1,55                                                   |
| KCl         | -6,1                                                    | 0,61                                                   | NaBr        | -6,8                                                    | 0,87                                                   |
| RbCl        | -6,2                                                    | 0,67                                                   | NaI         | -7,1                                                    | 1,81                                                   |



TABLEAU 14

COEFFICIENTS DE VISCOSITE DES SOLUTIONS TERNAIRES  
ELECTROLYTES - ALCOOL *TERT*-BUTYLIQUE - EAU à 25°C

| Electro-<br>lyte | $10^3$<br>( $4b_{EE}+4b_{EN}+b_{NN}$ )<br>$\text{mol}^{-2}.\text{kg}^2$ | $10^3 b_{EN}$<br>$\text{mol}^{-2}.\text{kg}^2$ | Electro-<br>lyte | $10^3$<br>( $4b_{EE}+4b_{EN}+b_{NN}$ )<br>$\text{mol}^{-2}.\text{kg}^2$ | $10^3 b_{EN}$<br>$\text{mol}^{-2}.\text{kg}^2$ |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| HCl              | 42                                                                      | 0                                              | CsCl             | 25                                                                      | -11,25                                         |
| LiCl             | 109                                                                     | 13,5                                           | KBr              | 23                                                                      | -12,50                                         |
| NaCl             | 85                                                                      | 5,75                                           | KI               | 3                                                                       | -18,75                                         |
| KCl              | 39                                                                      | -6,25                                          | NaBr             | 62                                                                      | - 1,75                                         |
| RbCl             | 32                                                                      | -8,5                                           | NaI              | 36                                                                      | - 8,75                                         |



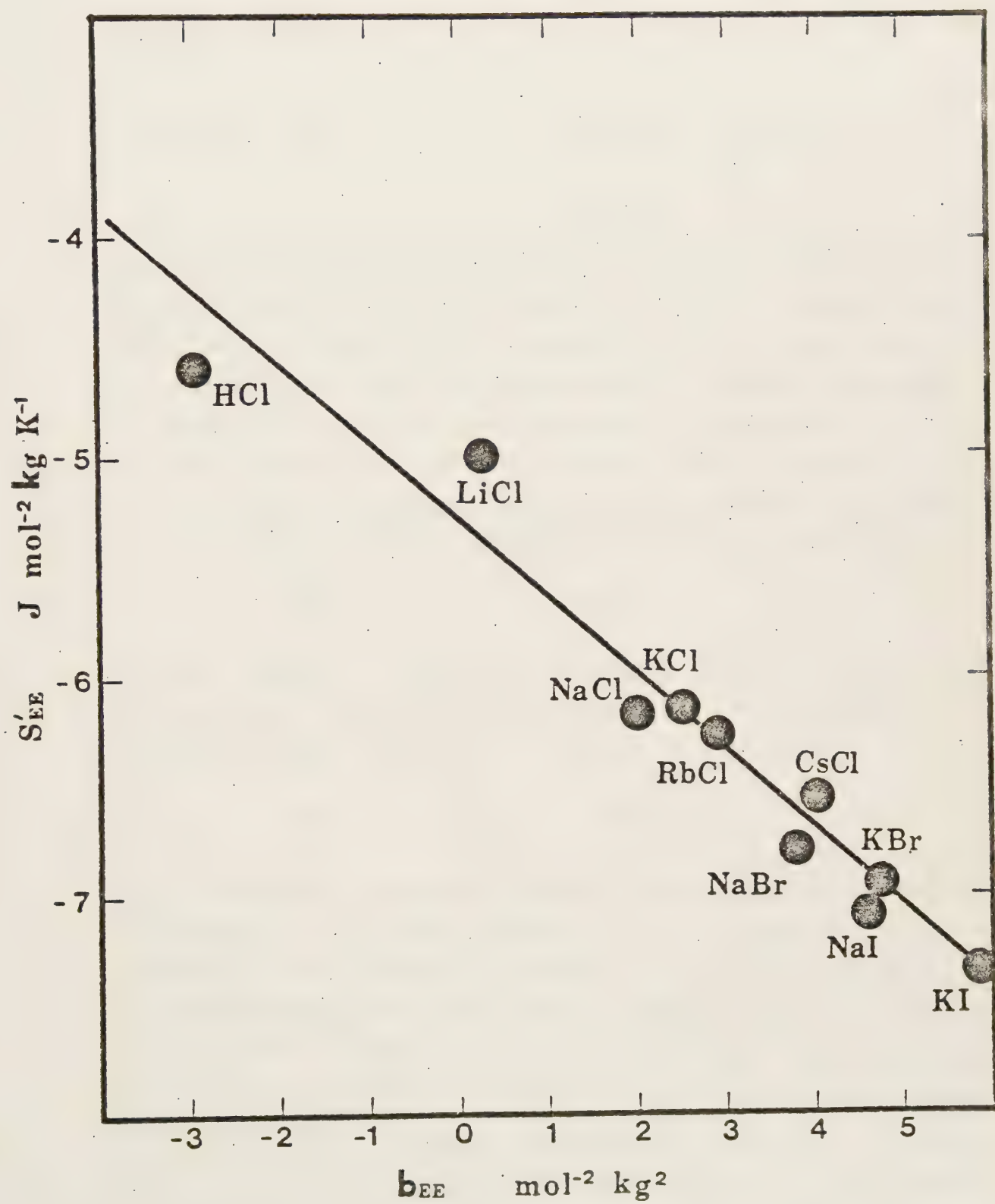


Fig. 28



On peut lire par exemple sur le tableau à double entrée, ci-dessus :

$$b_{\text{KCl},\text{TBA}} - b_{\text{KBr},\text{TBA}} = 6 \approx b_{\text{NaCl},\text{TBA}} - b_{\text{NaBr},\text{TBA}} = 7$$

$$b_{\text{NaCl},\text{TBA}} - b_{\text{KCl},\text{TBA}} = 12 \approx b_{\text{NaBr},\text{TBA}} - b_{\text{KBr},\text{TBA}} = 11$$

- - - - -

Ceci constitue un argument de poids pour attribuer à ces coefficients la signification que nous avons postulée. Qualitativement, on peut d'abord dire que les électrolytes globalement promoteurs de structure ( $B_E > 0$ ) conduisent à des interactions avec le nonélectrolyte TBA qui augmentent la viscosité du milieu. Au contraire, l'interaction briseur-TBA conduit à une viscosité d'excès négative.

Ecrivons l'hypothèse classique de séparation des contributions ioniques au coefficient  $B$  d'un électrolyte (II.2.)

$$B_{\text{K}^+} = B_{\text{Cl}^-} = B_{\text{KCl}}/2$$

Si nous reprenons cette hypothèse pour ce qui est des termes d'interaction électrolyte-nonélectrolyte, nous aurons ici, compte tenu des relations {V. 7} :

$$b_{\text{K}^+, \text{N}} = b_{\text{Cl}^-, \text{N}} = b_{\text{KCl}, \text{N}}$$

Sur cette base, nous avons calculé les différents paramètres d'interaction  $b_{i, \text{N}}$  (cf. Tableau 15). La figure 29 met en évidence la corrélation qui existe alors entre  $b_{i, \text{N}}$  et  $B_i$ . Ce comportement peut s'expliquer simplement si l'on admet que le nonélectrolyte est surtout caractérisé par son effet de volume, sa cosphère d'hydratation n'ayant pas une structure très différente de celle de l'eau pure. Lors de son interaction avec la cosphère d'hydratation d'un ion, le déplacement relatif du nonélectrolyte par rapport à l'ion se fait au moins partiellement dans un milieu plus ou moins visqueux, suivant que cet ion est promoteur ou briseur de structure.





TABLEAU 15

FONCTIONS D'EXCES IONIQUES DES INTERACTIONS PAR PAIRES  
ION-TBA DANS L'EAU à 25°C

| ion             | $10^3 b_{iN}$<br>$\text{mol}^{-2} \cdot \text{kg}^2$ | $10^3 S_{iN}$<br>$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-2} \text{kg}$ | ion             | $10^3 b_{iN}$<br>$\text{mol}^{-2} \cdot \text{kg}^2$ | $10^3 S_{iN}$<br>$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-2} \text{kg}$ |
|-----------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| H <sup>+</sup>  | 6,5                                                  | 1,90                                                        | Cs <sup>+</sup> | -16,5                                                | 1,02                                                        |
| Li <sup>+</sup> | 33,7                                                 | 0,10                                                        | Br <sup>-</sup> | -19                                                  | 1,38                                                        |
| Na <sup>+</sup> | 18                                                   | 0,84                                                        | I <sup>-</sup>  | -31                                                  | 2,50                                                        |
| K <sup>+</sup>  | <u>-6,5</u>                                          | <u>0,61</u>                                                 | Cl <sup>-</sup> | <u>- 6,5</u>                                         | <u>0,61</u>                                                 |
| Rb <sup>+</sup> | -10                                                  | 0,74                                                        |                 |                                                      |                                                             |

$$S_{K^+,TBA} = S_{Cl^-,TBA} = S_{KCl,TBA}$$

$$b_{K,TBA} + b_{Cl^-,TBA} = b_{KCl,TBA}$$



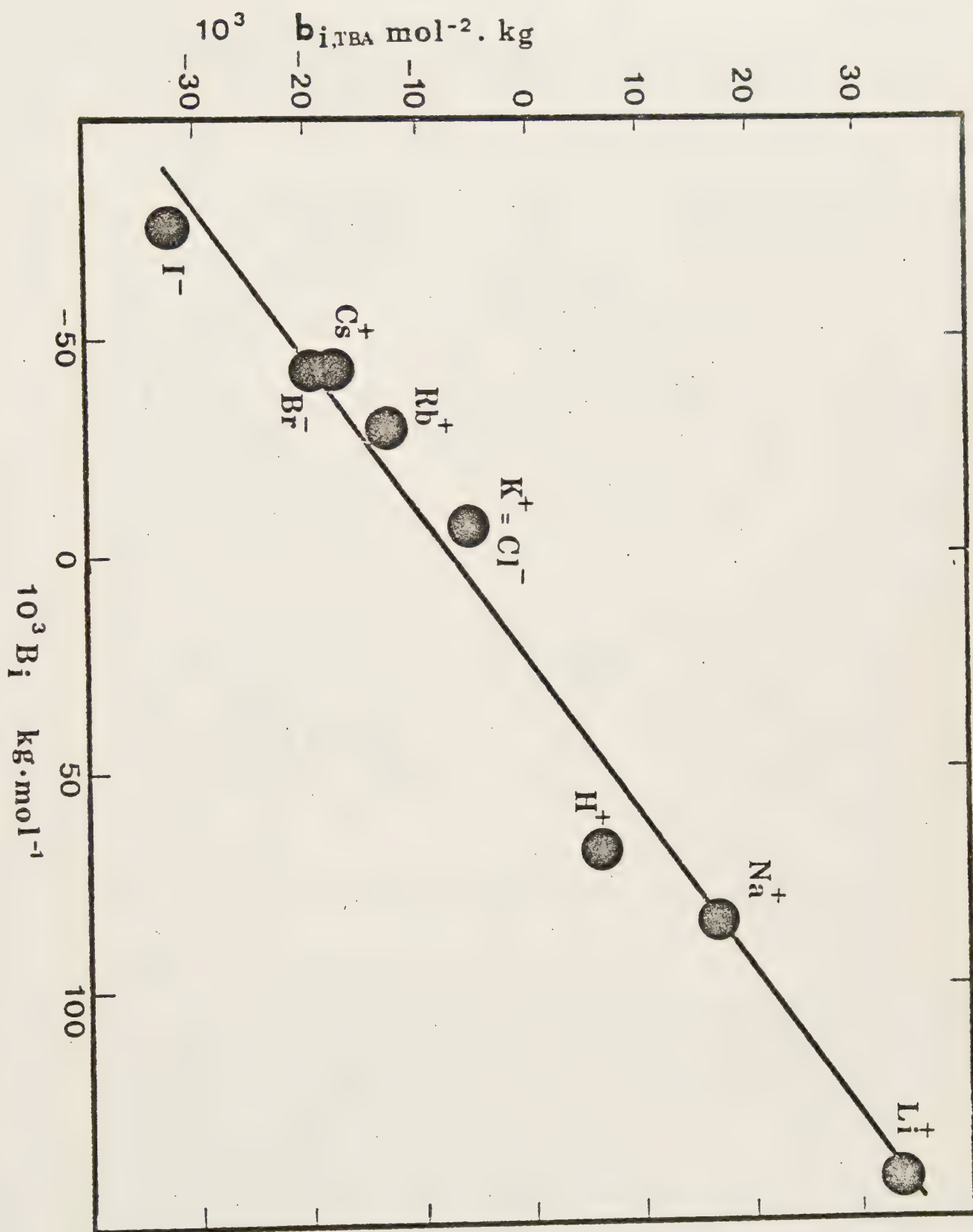
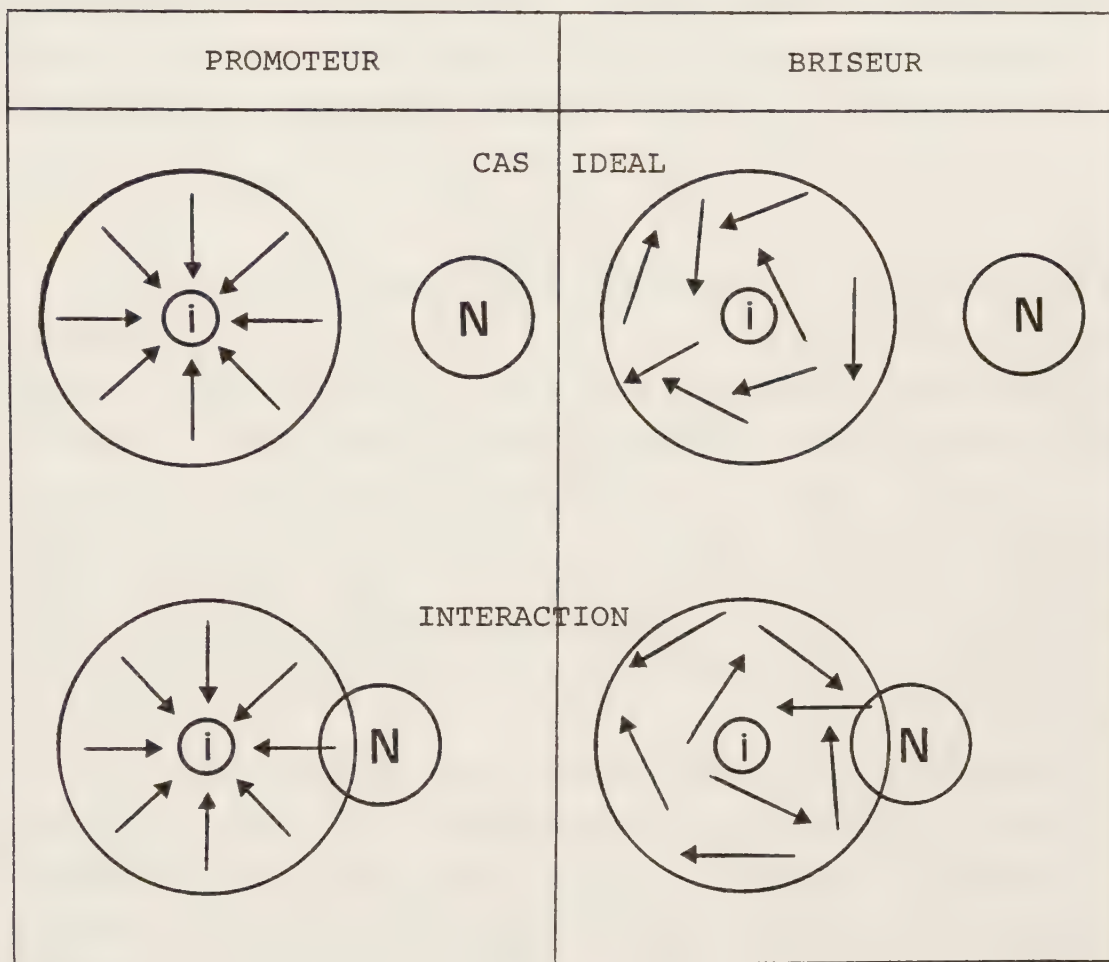


Fig. 29



La viscosité d'excès qui en résulte est alors positive ou négative. La Figure VII résume de façon très schématique la qualité des interactions ion-nonélectrolyte.



Quand il y a interaction :

Si  $B_E > 0$  N se meut dans de l'eau plus structurée  $\Rightarrow \eta_r \nearrow$

Si  $B_E < 0$  N se meut dans un milieu de fluidité plus grande  $\Rightarrow \eta_r \searrow$

$b_{EN}$  varie dans le même sens que  $B_E$

Figure VII



## 5. CORRELATION ENTRE $b_{i,N}$ ET $S_{i,N}$

Essayons de voir maintenant s'il existe une relation entre les paramètres  $b_{i,N}$  et les paramètres entropiques d'interaction par paires,  $S_{EN}$ , déterminés par DESNOYERS, MOREL et al. Nous adopterons pour ces derniers la même hypothèse de séparation ionique :

$$S_{K^+,N} = S_{Cl^-,N} = S_{KCl,N}$$

La Figure 30 montre la corrélation qui existe entre les valeurs de  $b_{i,N}$  et de  $S_{i,N}$ . Les ions se classent distinctement en deux familles : celle des briseurs et celle des promoteurs sur deux droites que nous avons tracées sensiblement parallèles. Pour les briseurs,  $b_{i,N} = 0$  pour  $S_{i,N} = 0$ , alors que pour les promoteurs, la droite représentative possède une ordonnée à l'origine non nulle; ces derniers ions apporteraient une contribution positive à la viscosité, même lorsque l'entropie d'interaction avec le nonélectrolyte est nulle.

Pour le phénomène de transport qui nous intéresse, on peut penser que les ions promoteurs se distinguent des ions briseurs par le fait que, lors de l'écoulement visqueux, l'entité cinétique pour les premiers est sans doute constituée par l'ion et sa première couche d'hydratation (I.2.).

En conclusion, les paramètres qui permettent de définir l'expression {V. 5} que nous avons donnée de la viscosité d'excès, apparaissent comme caractéristiques des différentes interactions solutés-solutés : leur propriété d'additivité ionique (pour ce qui est de  $b_{i,N}$ ) et leur corrélation avec les paramètres entropiques correspondants semblent en effet étayer cette hypothèse.





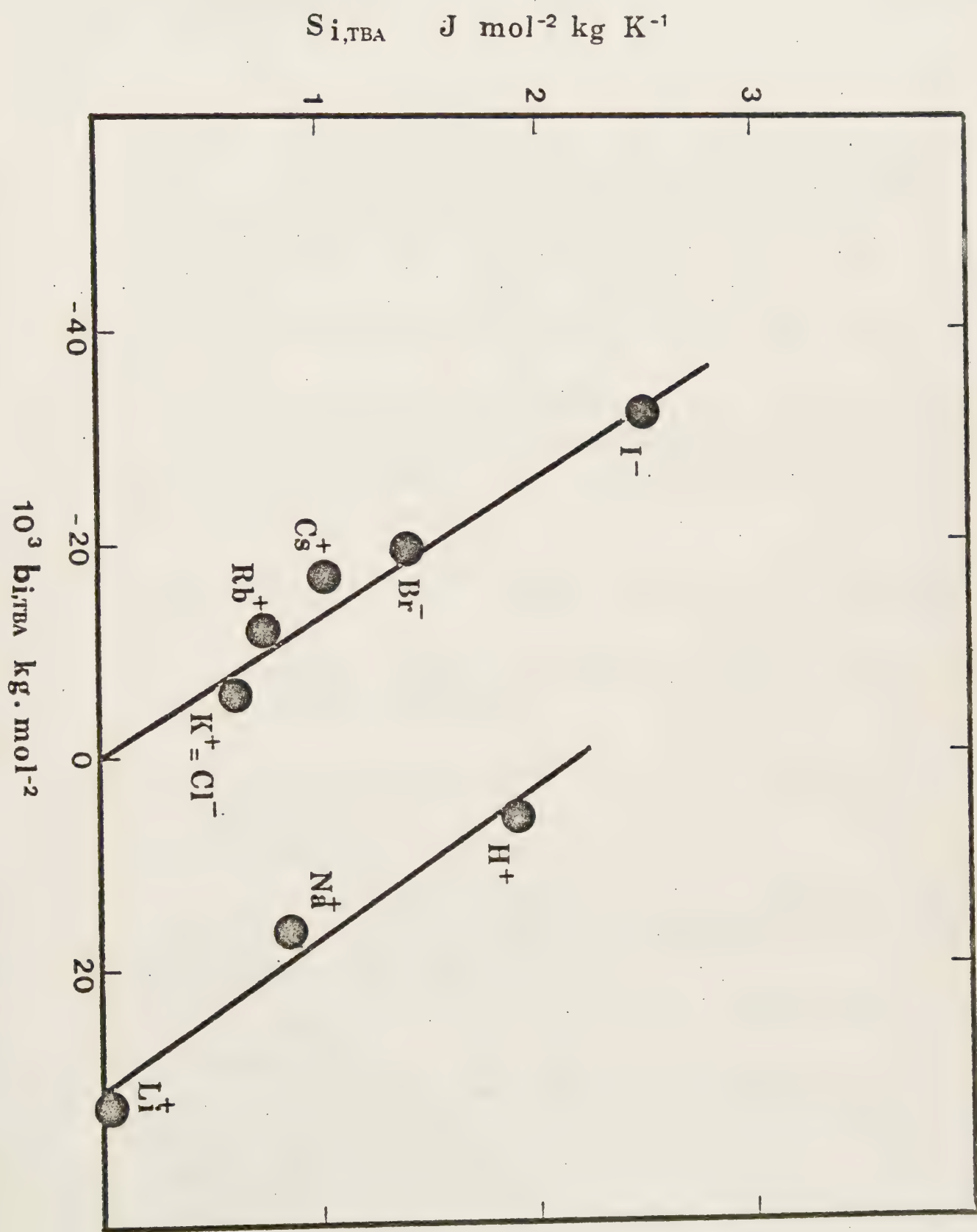


Fig. 30



## 6. EXPRESSION DE $^{W+N}D_E$ A L'AIDE DES COEFFICIENTS DU NOUVEAU FORMALISME

Rappelons que la même solution ternaire est envisagée de deux façons différentes :

- la concentration de l'électrolyte est exprimée par sa molalité dans le mélange eau-nonélectrolyte  $^{W+N}m_E$  et la viscosité de la solution relative à ce mélange s'écrit

$$\eta_r(^{W+N}m_E) = 1 + A(m_N)^{W+N}m_E^{1/2} + ^{W+N}B_E ^{W+N}m_E$$

- la composition du mélange est définie par le couple  $(m_E, m_N)$ , molalités respectives de l'électrolyte et du nonélectrolyte dans l'eau. La viscosité relative à l'eau de la solution s'écrit :

$$\eta_r(m_E, m_N) = 1 + A_E m_E^{1/2} + B_E m_E + B_N m_N + D_{NN} m_N^2 + D_{EN} m_E m_N + \dots$$

Le problème qui se pose est d'exprimer  $^{W+N}B_E$  en fonction de  $B_E, B_N, D_{NN}, D_{EN}$  etc...

Nous avons déjà donné {IV. 23} une expression de  $^{W+2}B_1$  en fonction de  $B_1, B_2$ , dans le cas d'un mélange de deux nonélectrolytes dans l'eau.

Pour un mélange ternaire où  $m_N$  est fixée, on peut envisager un état de référence où la solution est dans un état idéal hypothétique tel que :

- les interactions ioniques sont nulles (DEBYE, paires, triplets...),
- la concentration  $m_E$  est égale à une constante finie.

La viscosité relative de la solution s'exprime dans cet état de référence par :



$$1 + {}^{W+N}B_E \quad {}^{W+N}m_E$$

dans le système I

$$\text{et } 1 + B_E m_E + (B_N + D_{EN}) m_E m_N + (D_{NN} + E_{NNE}) m_E m_N^2 + \dots$$

dans le système 2

$$\text{avec } \eta_a^\Theta ({}^{W+N}m_E) = \eta_a^\Theta (m_E, m_N)$$

$\eta_a$  étant la viscosité absolue.

Ceci étant posé, écrivons la définition de  ${}^{W+N}B_E$  :

$${}^{W+N}B_E = \lim_{{}^{W+N}m_E \rightarrow 0} \left[ \frac{\frac{\eta_a ({}^{W+N}m_E)}{\eta_a (m_N)} - 1 - A(m_N) {}^{W+N}m_E^{1/2}}{{}^{W+N}m_E} \right]$$

la limite quand  $m_E \rightarrow 0$  correspond du point de vue des interactions ioniques à l'état de référence envisagé plus haut.

$$\text{Par suite } {}^{W+N}B_E = \left[ \frac{\eta_a^\Theta (m_E, m_N)}{\eta_a (m_N)} - 1 \right] \frac{1 + 10^{-3} m_N M_N}{m_E}$$

$$\boxed{{}^{W+N}B_E = \frac{(B_E + D_{EN} m_N + E_{ENN} m_N^2 + \dots) (1 + 10^{-3} m_N M_N)}{1 + B_N m_N + D_{NN} m_N^2 + E_{NNN} m_N^3 + \dots}} \quad \{V. 8\}$$

Le calcul de  $\left[ \frac{\partial {}^{W+N}B_E}{\partial m_N} \right]$  quand  $m_N \rightarrow 0$  nous donne :

$$\boxed{\left[ \frac{\partial {}^{W+N}B_E}{\partial m_N} \right]_{m_N=0} = D_{EN} + B_E \left( \frac{M_N}{10^3} - B_N \right)} \quad \{V. 9\}$$



Expression semblable à celle obtenue dans le cas d'un mélange de deux nonélectrolytes {IV. 24}.

Le Tableau 16 donne des valeurs de  $^{W+N}B_E$  des halogénures alcalins calculées par la relation :

$$^{W+N}B_E = \frac{(B_E + D_{EN}m_N) (1 + 10^{-3}m_NM_N)}{\eta_r^{\text{exp}}(m_N)}$$

Cette relation n'est autre que la relation {V. 8} dans laquelle on n'a pu donner que les deux premiers termes du développement en série du numérateur. Au dénominateur, l'expression {IV. 11} de la viscosité relative a été remplacée par sa valeur expérimentale  $\eta_r^{\text{exp}}(m_N)$ .

On voit qu'à l'incertitude  $\Delta(10^3 D_{EN}) = 5$  près, les valeurs calculées à  $X = 10\%$  de  $^{W+N}B_E$  recoupent les valeurs mesurées pour l'ensemble des briseurs, tandis qu'elles sont légèrement sous-évaluées pour les promoteurs. Pour ces derniers il semblerait que les coefficients inconnus du troisième ordre ne puissent être négligés dans ce domaine de concentration.





TABLEAU 16

COMPARAISON ENTRE LES VALEURS MESUREES ET CALCULEES DE  $W+N_{B_E}$   
 DES HALOGENURES ALCALINS DANS LES MELANGES EAU-TBA à 10 %

| Electro-<br>lyte | $W+N_{B_E}$ (10 %)<br>calculé | $W+N_{B_E}$ (10 %)<br>mesuré | Electro-<br>lyte | $W+N_{B_E}$ (10 %)<br>calculé<br>$1.\text{mol}^{-1}$ | $W+N_{B_E}$ (10 %)<br>mesuré<br>$1.\text{mol}^{-1}$ |
|------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| HCl              | 0,040<br>$\pm 0,005$          | 0,027                        | CsCl             | -0,077<br>$\pm 0,005$                                | -0,075                                              |
| LiCl             | 0,144<br>$\pm 0,005$          | 0,130                        | KBr              | -0,081<br>$\pm 0,005$                                | -0,079                                              |
| NaCl             | 0,074<br>$\pm 0,005$          | 0,060                        | KI               | -0,129<br>$\pm 0,005$                                | -0,143                                              |
| KCl              | -0,034<br>$\pm 0,004$         | -0,035                       |                  |                                                      |                                                     |
| RbCl             | -0,058<br>$\pm 0,005$         | -0,061                       |                  |                                                      |                                                     |



# C H A P I T R E    V I

## APPAREILLAGE - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### 1. APPAREILLAGE

#### 1. 1. PRESENTATION DU MONTAGE

Notre dispositif de mesure comporte principalement :

- un viscosimètre "Viscomatic" FICA
- un densimètre digital ANTON PAAR modèle DMA 02 C.

Dans une enceinte maintenue à l'aide d'un thermostat à air à une température de  $25,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ , on a placé :

- le densimètre ANTON PAAR,
- le tube viscosimétrique à capillaire à double enveloppe type UBBELOHDE,
- l'ensemble de dilution automatique de RADIOMETER type DOSIMAT.

Le circuit de régulation thermique du densimètre et la jaquette du viscosimètre sont reliés à la même circulation d'un bain thermostatique LKB 8700-2 situé à l'extérieur de la boîte. La température devant être stable au  $1/1000^{\text{e}}$



de degré, aussi bien pour les mesures de viscosité que de densité, le circuit de refroidissement du LKB est lui-même branché sur un thermostat donnant une température d'environ  $23,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . La température prise à l'intérieur du ballon du viscosimètre à l'aide d'un thermomètre à quartz, et enregistrées sur une période de 24 heures, est stable à  $1.10^{-3}^\circ\text{C}$ . Les dispositifs électroniques de commande automatique (sous ensemble de dilution et de recyclage), ceux de mesures (sous ensemble de mesures), et les imprimantes sont montés sur rack à l'extérieur de l'enceinte. Afin que la composition du mélange reste constante pendant la durée des mesures, des saturateurs contenant un solvant identique à celui étudié, isolent l'intérieur du dispositif de l'air atmosphérique.

## 1. 2. DESCRIPTION D'UN CYCLE AUTOMATIQUE DE MESURE

On introduit une masse connue  $M_b$  de solvant, ou de solution, à l'intérieur du ballon A du viscomètre (cf. Figure VIII). Les différentes séquences qui vont suivre sont programmées par le sous ensemble de dilution et de recyclage.

Une pompe à membrane P introduit de l'air sous-pression dans le ballon A par l'orifice B et fait monter le liquide à l'intérieur du capillaire C, ainsi que dans le densimètre par l'orifice D. La cellule du densimètre est remplie la première jusqu'au réservoir situé au niveau de la tête de lecture photoélectrique E. Lorsque le ménisque coupe le faisceau, le densimètre effectue une première mesure après une temporisation réglable (commandée par un ampli "Relaiphot R 3201" Cometa) puis, une fois la mesure terminée, sa valeur s'inscrit sur une imprimante qui remet automatiquement le densimètre à zéro; ce dernier effectue alors une deuxième mesure et ainsi de suite.



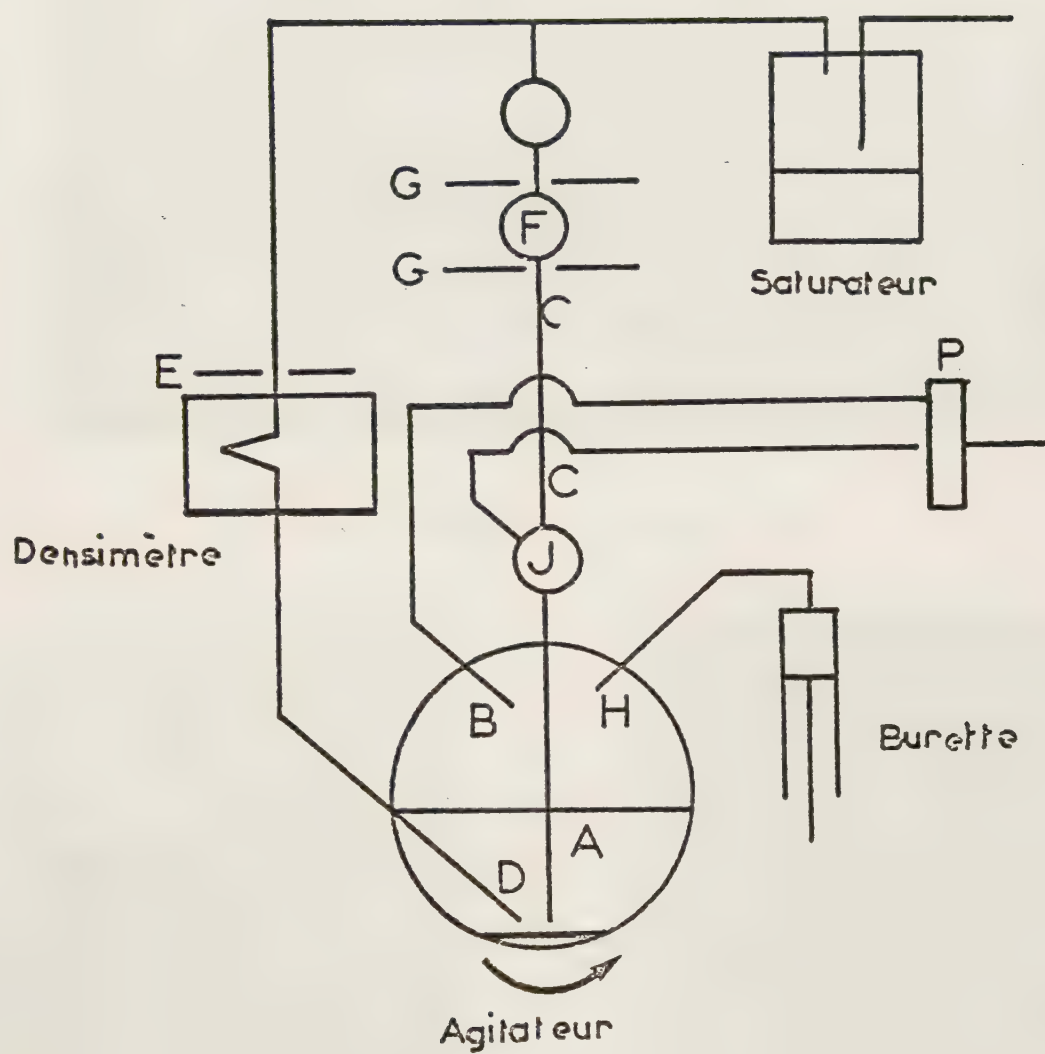
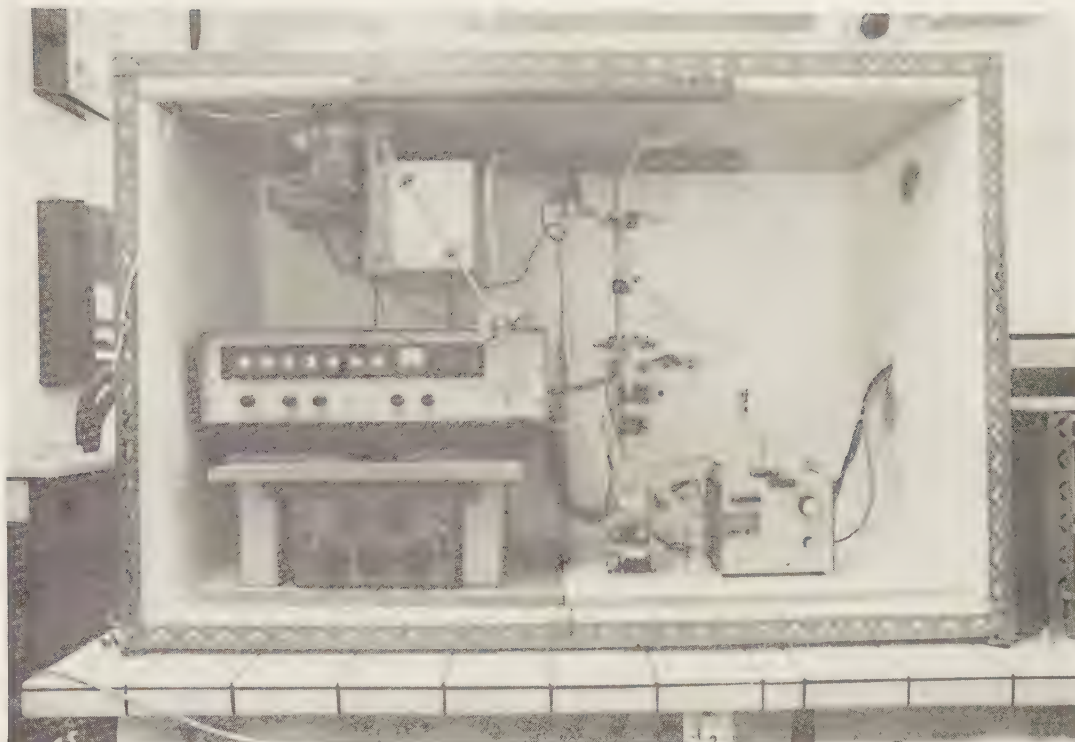


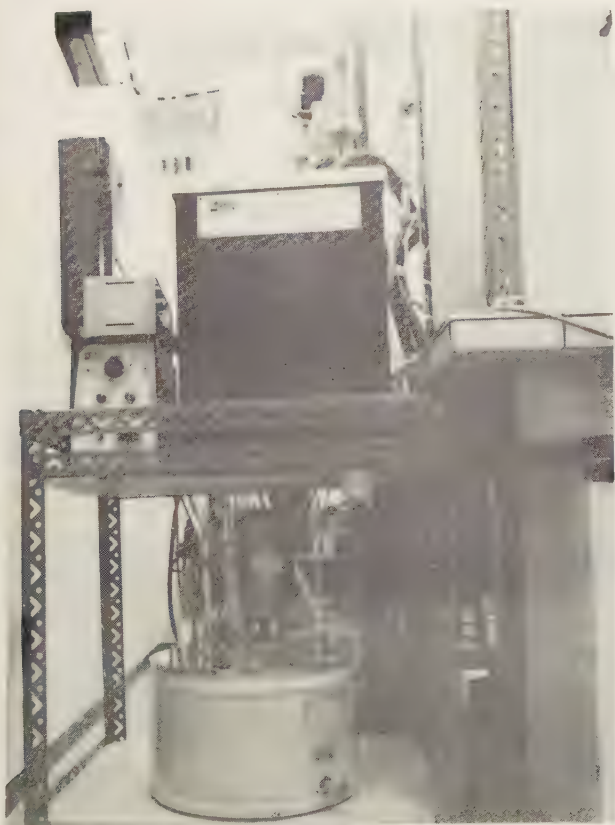
Fig. VIII







Vue d'ensemble de l'appareillage



Bain Thermostatique



- ~ Imprimantes
- Ensemble de dilution et de recyclage
- Ensemble de mesures



Pendant ce temps, la boule F du viscosimètre se remplit jusqu'à ce que le faisceau "lampe haut" de la tête de lecture G du viscosimètre soit coupé par le ménisque ascendant. L'ascension continue un court instant, puis la pompe s'arrête. Le circuit du densimètre se vide alors très rapidement, la tête E commandant l'arrêt du comptage; d'autre part, le liquide s'écoule à travers le capillaire du viscosimètre sur les parois de la boule J, la tête G commandant le déclenchement et l'arrêt d'une horloge à quartz : le temps d'écoulement s'inscrit alors au 1/1000 de seconde près sur une imprimante. Un sélecteur permet de recommencer jusqu'à neuf fois la même série de mesures avant que le dispositif de dilution automatique intervienne pour ajouter un volume programmé de solution mère ou de solvant dans le ballon A, par l'orifice H. Le cycle de mesure recommence alors.

## 2. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

### 2. 1. REACTIFS UTILISES

Les halogénures alcalins utilisés sont des produits MERCK pour analyses. Le bromure du tétrabutyl-ammonium a été recristallisé dans l'acétate d'éthyle. Ces sels sont broyés finement au mortier puis séjournent pendant 48 heures dans une étuve à vide à une température appropriée, et enfin sont conservés au dessicateur avant d'effectuer les pesées.

L'alcool tert-butylique (Prolabo pur) est porté au reflux pendant 12 heures en présence d'un mélange d'oxyde de calcium et de calcium; après filtration du mélange, l'alcool est distillé en présence de calcium et le distillat conservé à l'abri de l'air et de l'humidité.



L'eau, d'abord distillée sur colonne, subit ensuite une double distillation dans un appareil à quartz. Les solvants sont filtrés ensuite sur verre fritté (porosité n° 4).

## 2. 2. PREPARATION DES SOLUTIONS

Les solutions sont préparées par pesée à l'aide d'une balance au  $1/10^e$  de mg. Le flacon est pesé vide, puis dans l'ordre on pèse le soluté de masse  $\mu$  et enfin le solvant de masse  $P_0$ . La solution mère ainsi obtenue est alors filtrée sous vide sur verre fritté de porosité n° 4; en effet, il est essentiel pour la reproductibilité des mesures de viscosité d'utiliser des solutions totalement exemptes de poussière ou autres corps étrangers.

## 2. 3. PREPARATION DE LA VERRERIE

Une autre condition capitale pour la reproductibilité des mesures de viscosité à l'aide des viscosimètres à capillaire, est l'utilisation d'un bon procédé standard de nettoyage et de préparation de la surface du verre. Nous avons quant à nous utilisé le procédé préconisé par PRIEL et al. (<sup>121</sup>). Le viscosimètre est chargé pendant deux heures avec de la soude alcoolique puis est rincé au moins cinq fois à l'eau tridistillée. Il est ensuite rempli pendant deux heures également avec un mélange comprenant 50 % d'HCl 3N et 50 % d'éthanol. Après l'avoir rincé de nombreuses fois à l'eau tridistillée filtrée, le viscosimètre est lavé deux fois avec du méthanol puis séché sous vide pendant dix minutes.





## 2. 4. ETALONNAGE DU DENSIMETRE

Le densimètre digital donne la masse spécifique  $\rho$  d'un fluide en fonction de la période  $T$  de l'oscillateur contenant ce fluide, à l'aide de la formule

$$\rho = \rho_0 + \frac{1}{A} (T^2 - T_0^2) \quad \{\text{VI.1}\}$$

$\rho_0$  étant la masse spécifique d'un liquide de référence. Afin de déterminer la constante de l'oscillateur à 25°C, on étalonne le densimètre en effectuant une mesure avec l'eau ( $\rho_{\text{eau}}^{25^\circ\text{C}} = 0,997048 \text{ g.cm}^{-3}$ )

puis avec l'air de la salle thermostatée dont on a mesuré la pression atmosphérique  $P$ . Par suite :

$$\rho_{\text{air}}^{25^\circ\text{C}} = 1,184 \cdot 10^{-3} \frac{P}{760}$$

$$\text{et} \quad \frac{1}{A} = \frac{\rho_{\text{eau}} - \rho_{\text{air}}}{T_{\text{eau}}^2 - T_{\text{air}}^2}$$

Nous avons trouvé  $\frac{1}{A} = 0,28581 \pm 1 \cdot 10^{-5}$

Le calcul de l'incertitude absolue à partir de {VI.1} montre que  $\Delta\rho < 2 \cdot 10^{-5}$ .

La masse spécifique  $\rho_s$  de la solution mère est déterminée avant de commencer le cycle de mesures.

## 2. 5. PRECISION SUR $\eta_r$

Nous avons vu ailleurs (II,1.3.) que  $\eta_r$  est donné par

$$\eta_r = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}$$

Les temps d'écoulement dont l'ordre de grandeur moyen est de 100 s sont connus avec une précision relative de  $5 \cdot 10^{-5}$ . Ceci entraîne pour  $\eta_r$  une précision absolue de  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ .





# C H A P I T R E    V I I

## TRAITEMENTS DES DONNÉES. PRECISION DES RESULTATS

### I. METHODE DE DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE VISCOSITE

#### 1.1. COEFFICIENT B DE JONES-DOLE D'UN SOLUTE DANS L'EAU

La méthode utilisée par JONES et DOLE consiste à tracer le graphe

$$\frac{\eta_r - 1}{\sqrt{c}} = \phi(\sqrt{c})$$

qui doit être une droite de pente B passant par l'origine pour les nonélectrolytes ( $A = 0$ ), et une droite d'ordonnée à l'origine A pour un électrolyte. Nous allons voir plus loin que d'une manière générale, les coefficients définis à dilution infinie ne peuvent se déterminer de façon rigoureuse à l'aide de la pente d'une telle droite. A notre avis, l'utilisation de cette méthode ne se justifie que pour vérifier si la valeur expérimentale du coefficient A correspond bien à celle calculée à l'aide de l'équation de FALKENHAGEN.

La deuxième méthode consiste à représenter

$$F = \frac{\eta_r - 1 - A\sqrt{c}}{c}$$

en fonction de  $c$ , A étant la valeur calculée de ce coefficient.



Conformément à l'extension de la loi de JONES-DOLE (II.2.2.) le graphe est une droite de pente  $D$ ; le coefficient  $B$  se détermine en extrapolant cette droite à concentration nulle. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir mesurer la viscosité relative dans des domaines de concentration plus élevés, ce qui permet pour un appareillage donné une meilleure précision (VII.2.1.). Nous avons utilisé, quant à nous, systématiquement les deux méthodes. A titre d'exemple, la Figure 31 représente les graphes  $\phi = f(\sqrt{c})$  et  $F = g(c)$  de KI dans l'eau. Nous justifierons ultérieurement les domaines de concentration à l'intérieur desquels les mesures de  $\eta_r$  ont été effectuées. Nous constatons que la valeur expérimentale de  $A$  ( $A_{\text{exp}} = 0,0050$ ) est égale à l'incertitude près à sa valeur théorique ( $A_{\text{théo}} = 0,0049$ ). La pente de  $\phi = f(\sqrt{c})$  nous donne le coefficient  $B(\text{KI}) = -0,083$ , tandis que l'ordonnée à l'origine de  $F = g(c)$  indique une valeur identique.

Si on examine maintenant les graphes correspondants d'un tétraalkyl-ammonium comme  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (cf. Figure 32), on constate que cet électrolyte ne semble plus suivre la loi de JONES-DOLE en deçà d'une concentration égale à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ . KAY et al. (<sup>63</sup>) pensent que cet effet détectable aux grandes dilutions serait dû à une impureté tensio-active à l'état de trace dans le sel en question. DESNOYERS et PERRON donnent, quant à eux, une interprétation différente : les gros cations seraient absorbés sur les parois du capillaire, et après saturation de ces dernières, l'électrolyte suivrait normalement la loi de JONES-DOLE. La mesure du temps d'écoulement à l'aide d'un viscosimètre à capillaire doit être corrigée avant d'être traitée par l'une des deux méthodes indiquées plus haut.

Si on trace, comme sur la Figure IX, les temps d'écoulement en fonction de la concentration en soluté, on obtiendra :



KI DANS L'EAU

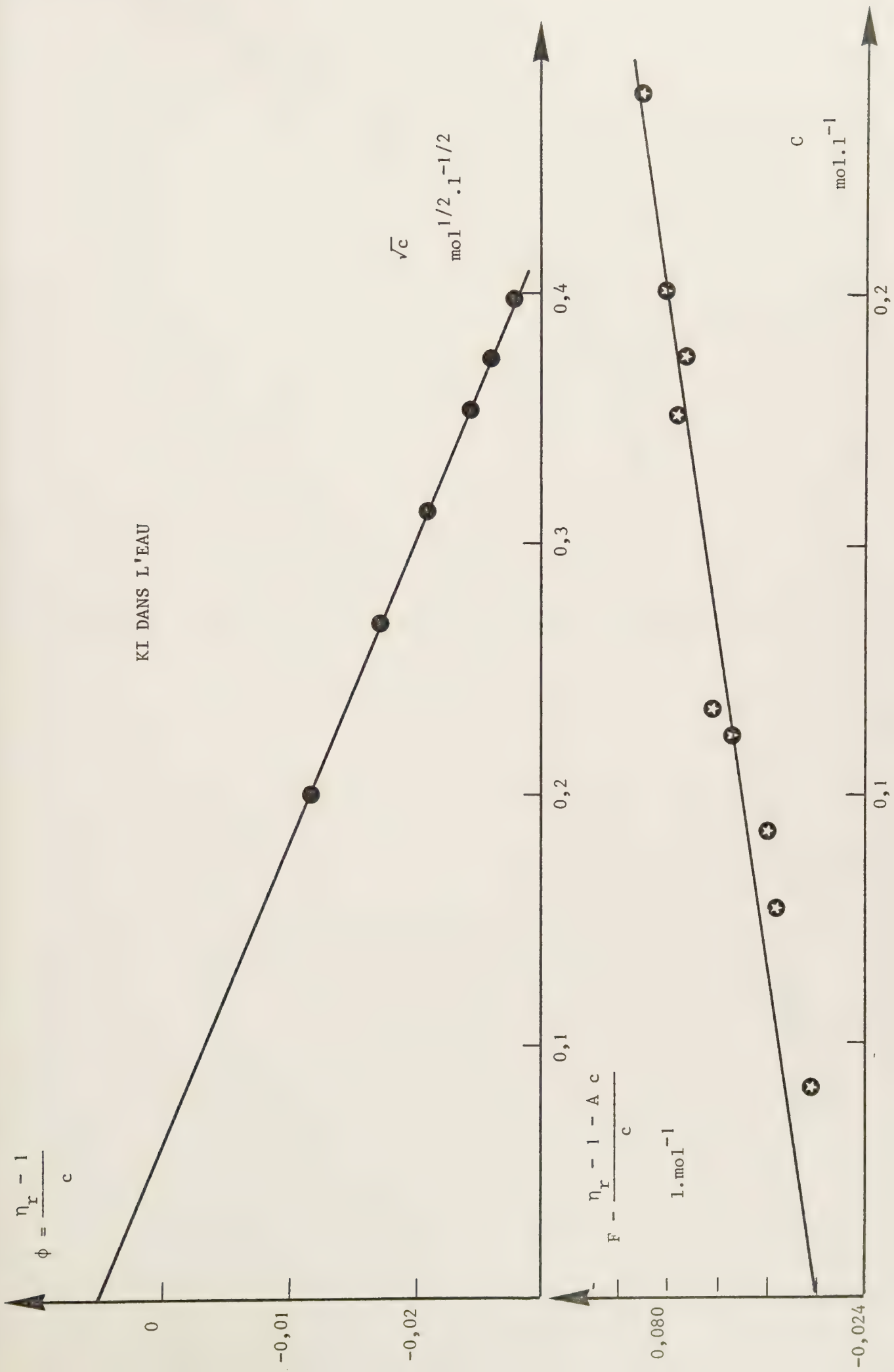


Fig. 31



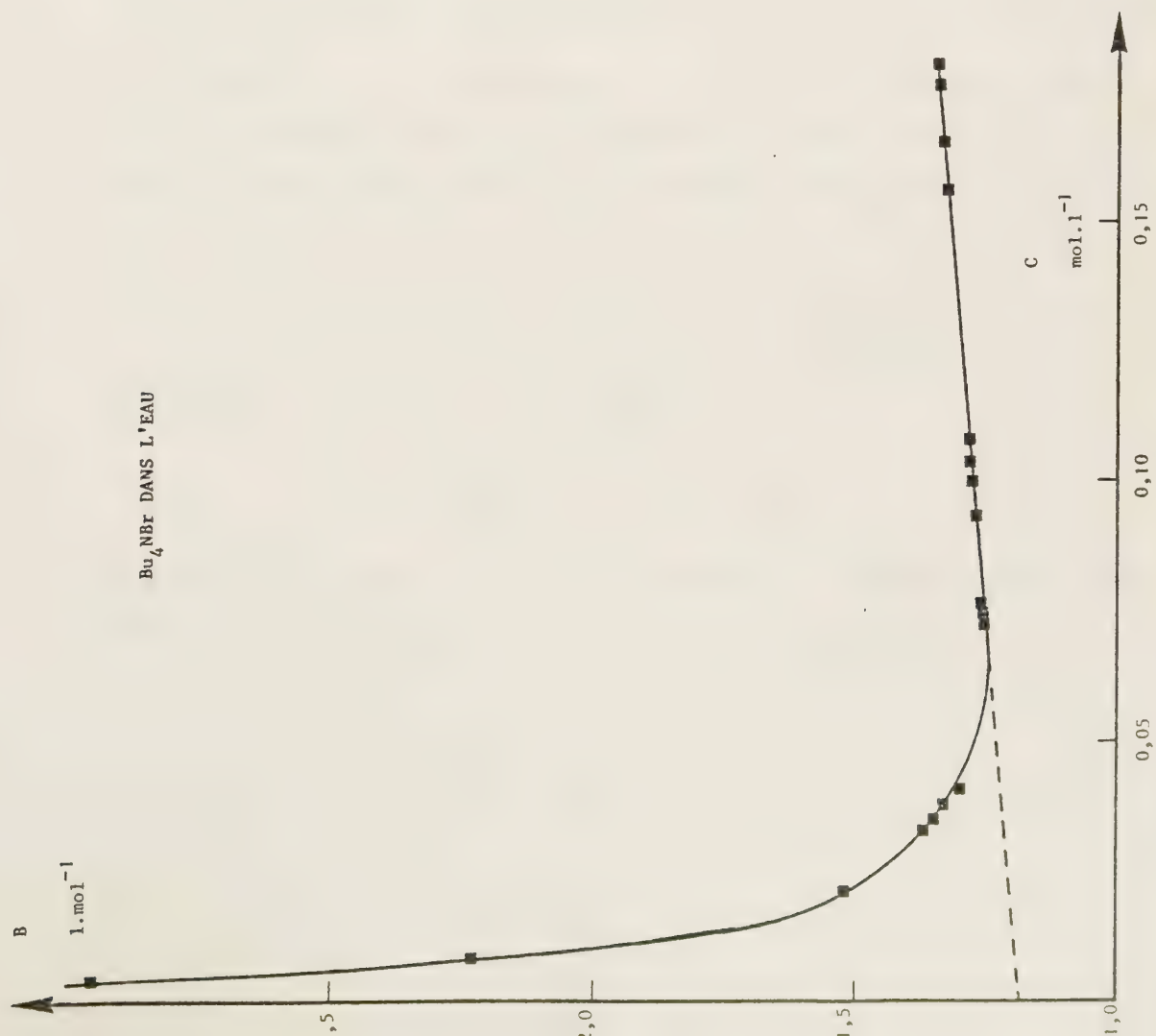
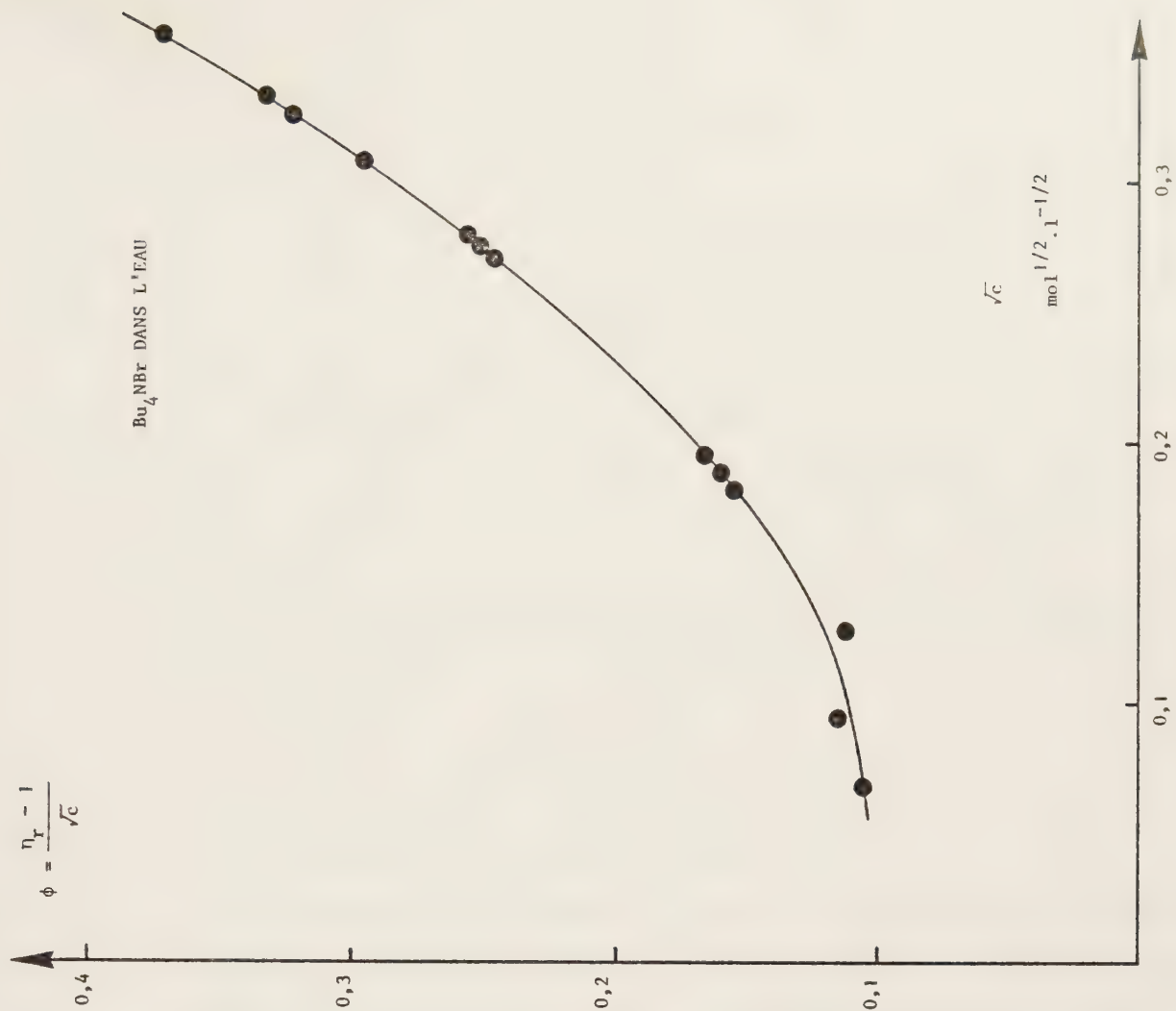


Fig. 32





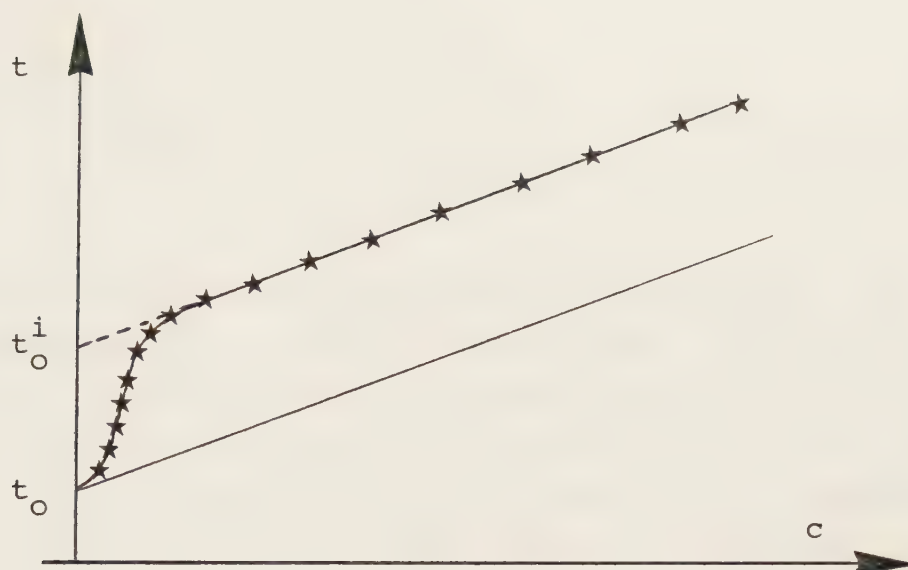


Figure IX

- un temps  $t_0$  pour le solvant pur,
- aux grandes dilutions, avant la saturation de l'adsorption des cations, des temps  $t^i$  qui croissent très rapidement,
- enfin après saturation, des temps  $t^i$  que l'on peut disposer en première approximation sur une droite.

Si on appelle  $t_0$  l'ordonnée à l'origine de cette droite, on voit facilement que si ce phénomène n'avait pas lieu, les temps d'écoulement seraient disposés approximativement sur une droite parallèle à la précédente et passant par  $t_0$ . Au temps mesuré  $t^i$ , il faut donc retrancher la correction  $\Delta t = t_0^i - t_0$ . En toute rigueur, le temps d'écoulement n'est pas proportionnel à la concentration. En effet, si on remplace dans l'équation de JONES-DOLE :

$$\eta_r = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} = 1 + A\sqrt{c} + Bc$$

la masse volumique  $\rho$  par son expression valable pour les électrolytes forts :

$$\rho = \rho_0 (1 + A_1 c - B_1 c^{3/2})$$

avec  $A_1 = \frac{M/\rho_0 - \phi_v^0}{1000}$  et  $B_1 = S_v/1000$  (39)



par suite

$$t = t_0 \frac{1 + A\sqrt{c} + Bc}{1 + A_1c + B_1c^{3/2}} \quad \{\text{VII. 1}\}$$

Cette expression peut en première approximation être linéaire mais il vaut mieux vérifier dans quel domaine de concentration cela est vrai avant d'extrapoler  $t = f(c)$  à concentration nulle pour déterminer la correction. Signalons enfin qu'un traitement du capillaire du viscosimètre par une substance hydrophobe telle que la graisse du silicone à l'état de trace permettrait de prévenir ces effets de surface (<sup>122</sup>).

Pour les électrolytes et les nonélectrolytes qui nous intéressent, nos mesures des viscosités relatives et masses volumiques sont reportées dans les tableaux VIII.1. Les valeurs des coefficients B qui en découlent (cf. Tableau 12) sont en général en bon accord avec la littérature. Signalons toutefois les déviations importantes avec les coefficients B des iodures alcalins dans l'eau données par KAMINSKY (<sup>65</sup>) :  $B(\text{KI}) = -0,075$  et par NIGHTINGALE (<sup>13</sup>) :  $B(\text{NaI}) = 0,018$  ce qui confirme les résultats de DESNOYERS et PERRON (<sup>69</sup>) :  $B(\text{KI}) = -0,086$  et  $B(\text{NaI}) = -0,007$ .

## 1.2. DETERMINATION DU COEFFICIENT B DE JONES-DOLE D'UN SOLUTE DANS UN SOLVANT MIXTE

Les deux méthodes déjà exposées restent valables, l'eau en tant que solvant étant remplacée par un mélange hydroorganique ou un mélange eau-électrolyte de composition connue. La concentration molaire (ou molale) qui intervient dans l'expression de  $\phi$  ou de F étant le nombre de mole de soluté rapporté au mélange hydroorganique.



Une nouvelle source d'erreur peut cependant surgir dans le cas où le mélange binaire qui constitue le solvant a au moins un de ses composants volatil. La manifestation de ce phénomène se traduit par une dérive du temps d'écoulement dans un sens donné lorsque la même mesure est répétée plusieurs fois. Nous avons vu qu'un dispositif spécial (VI.1.1.) permettait dans la plupart des cas d'annuler, sinon de réduire fortement, cette dérive. L'expérience montre cependant que dans le cas particulier où la composition est telle que les tensions de vapeur saturante des constituants sont assez différentes, une dérive non négligeable persiste. L'étude de cette dérive en fonction du temps permet de corriger le temps mesuré. Il faut cependant souligner que dans ces cas relativement rares, la différence entre le coefficient B corrigé ou non est au plus de 5 %. Les valeurs de  $\eta_r$  et  $\rho$  en fonction de  $m$  sont données dans le tableau VIII.2. Rappelons que les coefficients A des électrolytes dans les mélanges hydroorganiques peuvent se calculer à l'aide de la formule de FALKENHAGEN.

### 1.3. COEFFICIENTS D DU NOUVEAU FORMALISME

#### 1.3.1. CAS DES SOLUTIONS BINAIRES

Si on se réfère aux équations {IV.11} et {V.3}, on peut écrire :

$$G(m) = \frac{\eta_r - 1 - A_E m^{1/2} - Bm}{m^2} = D + Em$$

avec  $A_E = 0$  dans le cas des nonélectrolytes.

On remarque que dans tous les cas le graphe  $G = f(m)$  est une droite dans un domaine de concentration que l'on précisera ultérieurement (VII.2.2.) et dont l'extrapolation





à molalité nulle donne  $D_{EE}$  dans le cas d'un électrolyte et  $D_{NN}$  dans le cas d'un nonélectrolyte. La Figure 33 représente les graphes correspondants de TBA, puis urée dans l'eau. On peut écrire pour l'urée entre 0 et 3,5 m :

$$\eta_r = 1 + 0,038 m + 0,0015 m^2 \quad \{\text{VII. 2}\}$$

équation que vérifient les données expérimentales à 1°/oo. Quant à TBA, pour obtenir la même précision dans l'intervalle 0 - 2m, il faut ajouter au développement le terme  $E_{NNN}$  dont un ordre de grandeur est donné par la pente de  $G = f(m)$ . On obtient :

$$\eta_r = 1 + 0,386 m + 0,054 m^2 - 0,0044 m^3 \quad \{\text{VII. 3}\}$$

Les coefficients  $D_{EE}$  des halogénures alcalins ont tous été mesurés environ dans la zone  $I \leq m \leq 2$ . Les valeurs des coefficients  $B_E$  qui figurent dans l'expression de  $G$  sont celles obtenues par nos soins à l'aide de la méthode définie précédemment. La Figure 34 représente la droite  $G(m)$  obtenue dans le cas de KBr dans l'eau, et le Tableau 12 donne pour les halogénures alcalins les coefficients  $A_E$ ,  $B_E$  et  $D_{EE}$ . En ce qui concerne la comparaison de nos valeurs de  $D_{EE}$  avec celles de la littérature, l'examen de ce tableau indique clairement que les arguments développés sur la relativité de ces coefficients à l'échelle de concentration, ne suffit pas à justifier des différences parfois importantes. Nous verrons ultérieurement (VII.2.2.) que c'est le choix du domaine de concentration qui est capital à cet égard.

### 1.3.2. CAS DES MELANGES TERNAIRES

Ecrivons l'expression générale de la viscosité relative d'un mélange ternaire contenant un électrolyte et un nonélectrolyte dans l'eau :





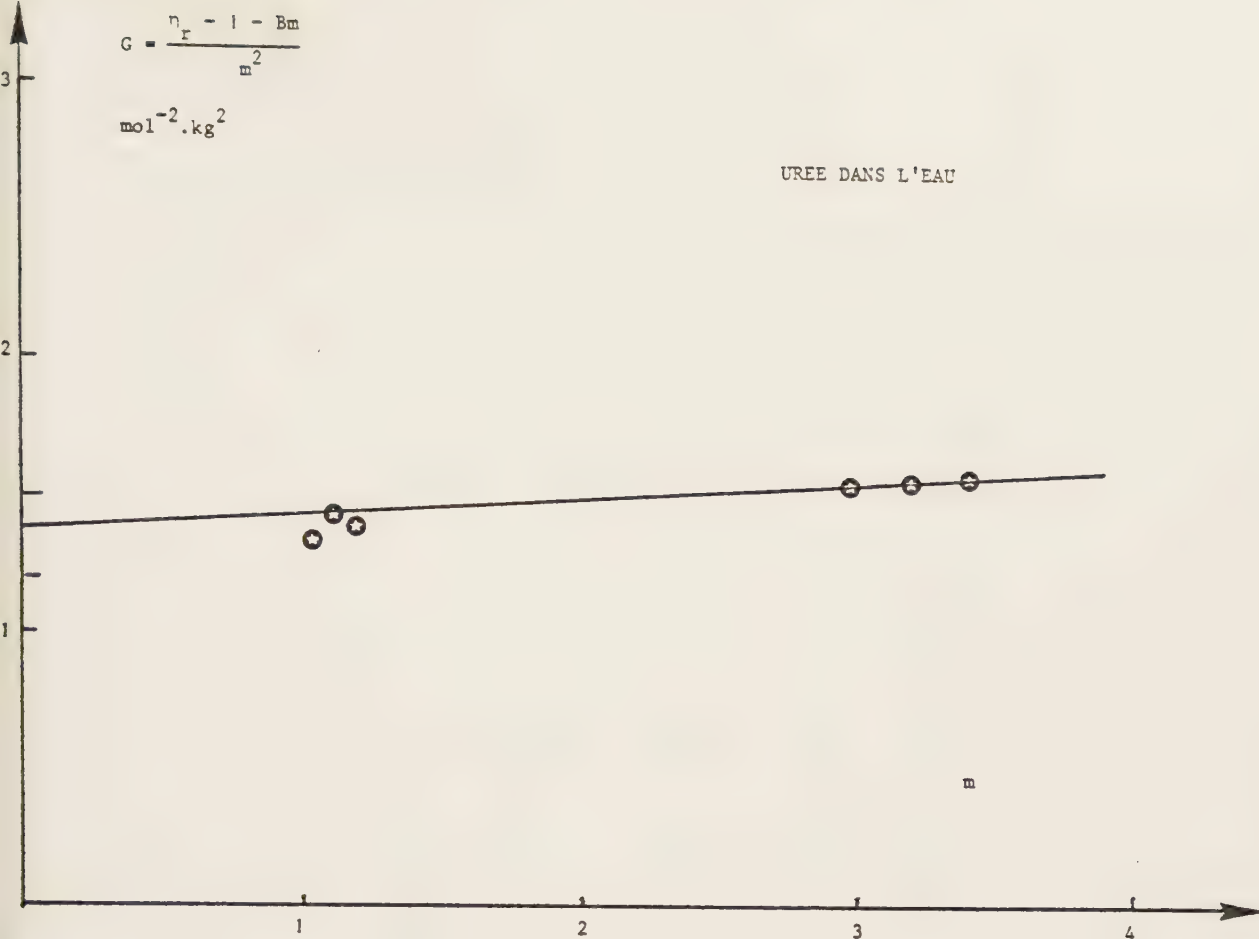
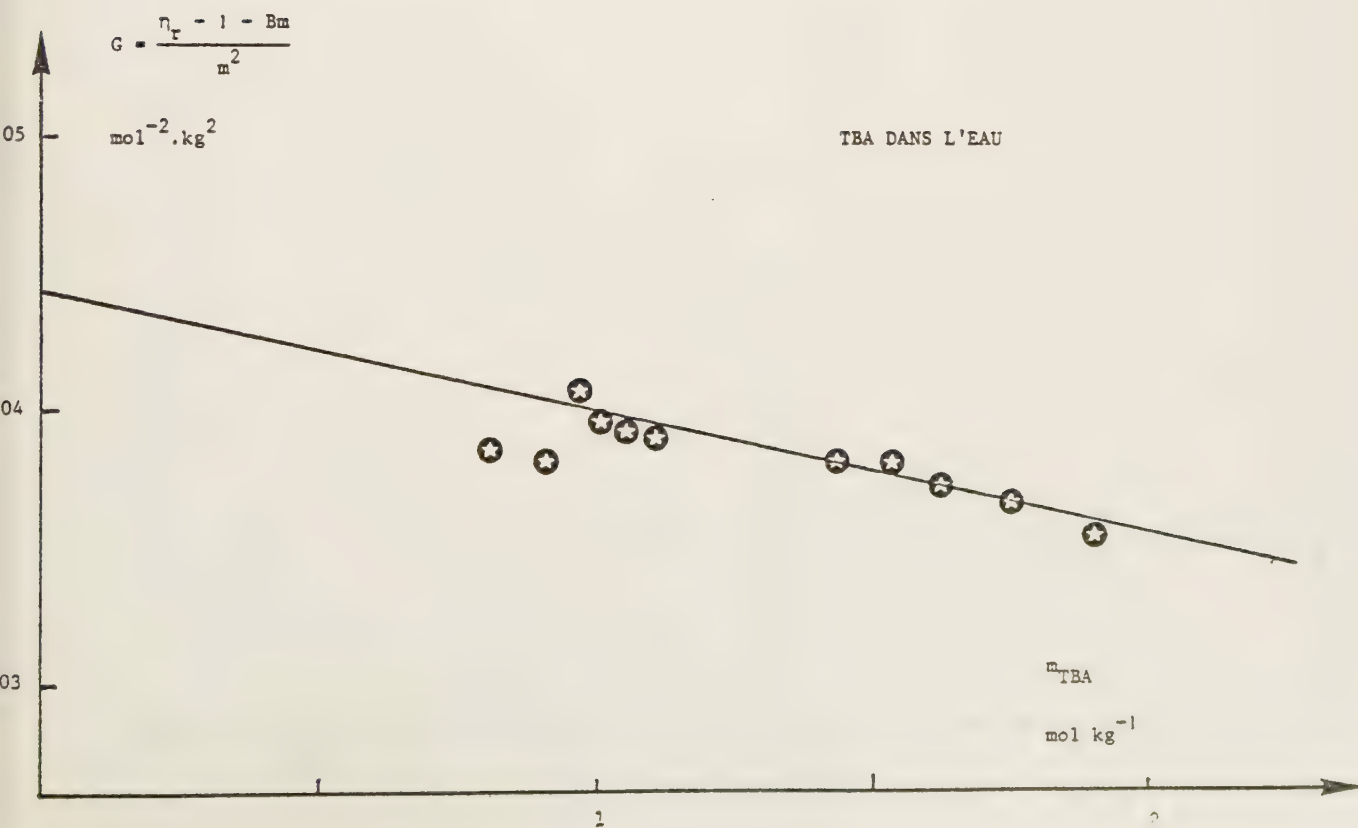


Fig. 33





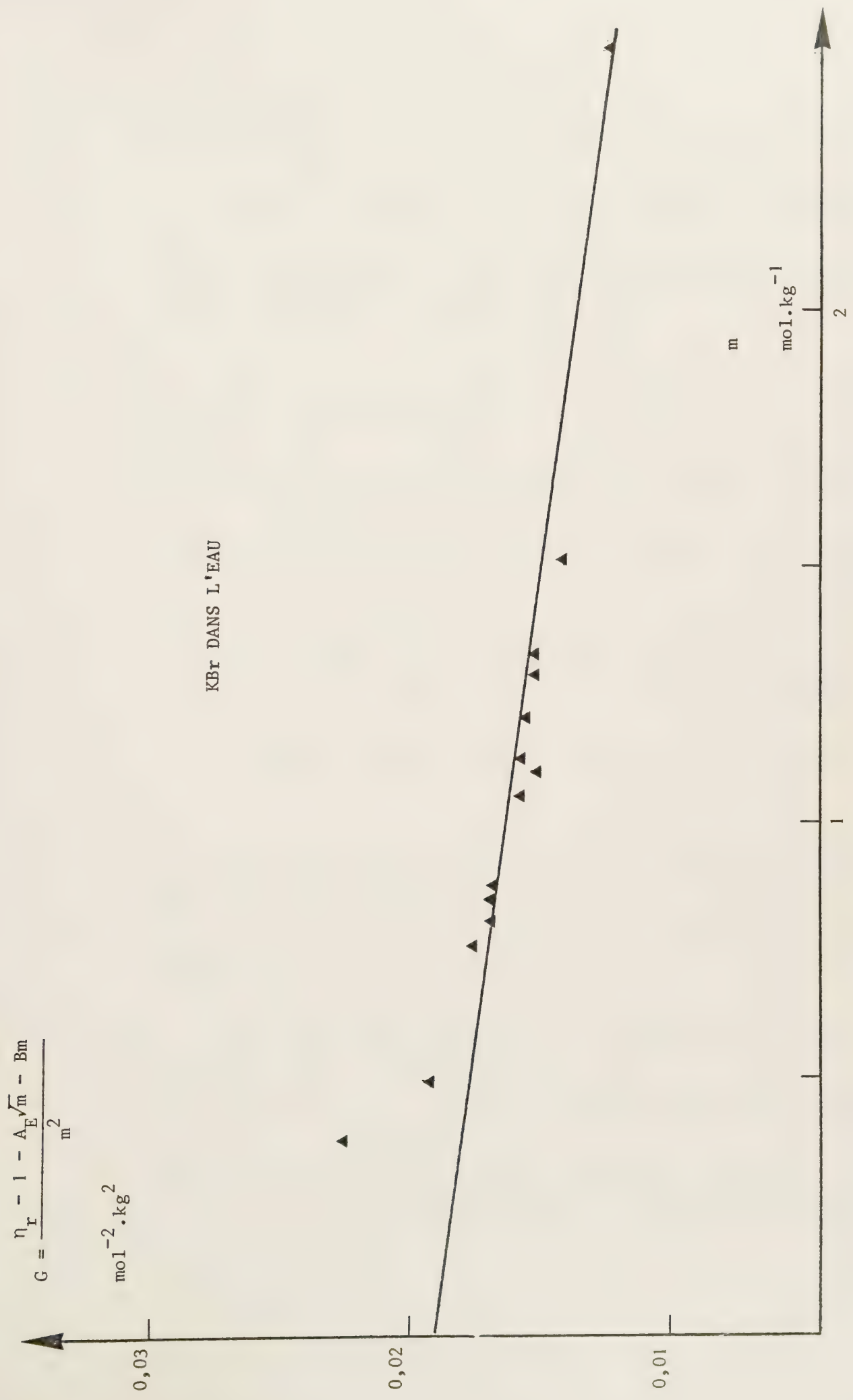


Fig. 34



$$\eta_r = 1 + A_E m_E^{1/2} + B_E m_E + B_N m_N + D_{EE} m_E^2 + D_{EN} m_E m_N + \\ D_{NN} m_N^2 + E_{EEE} m_E^3 + E_{EEN} m_E^2 m_N + E_{ENN} m_E m_N^2 + E_{NNN} m_N^3 + \dots$$

Dans le cas général, on peut s'arranger au cours d'une dilution programmée, à faire  $\frac{m_E}{m_N} = \text{cste} = r$

Par suite :  $m_E = r m_N = r m$

$$\eta_r = 1 + A_E \sqrt{r m} + B_E r m + B_N m + D_{EE} r^2 m^2 + D_{EN} r m^2 + D_{NN} m^2 + \\ E_{EEE} r^3 m^3 + E_{EEN} r^3 m^3 + E_{ENN} r m^3 + E_{NNN} m^3 + \dots$$

et

$$G = \frac{\eta_r - 1 - A_E r^{1/2} m^{1/2} - (B_E r + B_N) m}{m^2} = (D_{EE} r^2 + r D_{EN} + D_{NN}) \\ + (r^3 E_{EEE} + r^2 E_{EEN} + r E_{ENN} + E_{NNN}) m \quad \{\text{VII. 4}\}$$

Le graphe  $G(m)$  représente dans un domaine de concentration convenable une droite dont l'ordonnée à l'origine est le terme constant du second membre de la relation {VII. 4}. La connaissance de  $r$ ,  $D_{EE}$  et  $D_{NN}$  permet d'obtenir le coefficient  $D_{EN}$ .

On peut, pour simplifier le problème, se placer dans l'une des deux alternatives suivantes :

- (i)  $r \ll 1$ , ce qui permet de négliger dans {VII. 4} le terme en  $r^2$
- (ii)  $r = 1$ , condition optimale moyenne de précision pour obtenir  $D_{EN}$ . En effet, on détermine expéri-



mentalement la quantité  $\sum = r^2 D_{EE} + r D_{EN} + D_{NN}$  : si on se place dans le cas moyen où  $D_{EE}$ ,  $D_{EN}$  et  $D_{NN}$  sont du même ordre de grandeur :

- quand  $r$  est petit devant 1,  $r D_{EN} = \sum - D_{NN}$  est du même ordre de grandeur que l'incertitude absolue  $\Delta(\sum - D_{NN})$
- quand  $r$  est grand devant 1,  $r D_{EN} \neq \Delta(\sum - r^2 D_{EE})$  et on tombe sur le même inconvénient.

La méthode (i) a été utilisée dans le cas du mélange eau-urée-TBA. Le domaine de concentration n'a pas été choisi de façon convenable et l'explication en sera donnée plus loin (VII.2.2.). Ces arguments servent à justifier le fait que nous ayons donné plus de poids aux trois derniers points expérimentaux des graphes de la figure 35. Quoiqu'il en soit, nous avons observé, sur un cas unique il est vrai, que les résultats obtenus par les méthodes (i) et (ii) sont les mêmes à l'incertitude près. Par suite nous avons adopté systématiquement la méthode (ii).

Donnons à titre d'exemple, figure 36, l'allure du graphe

$$G = \frac{\eta_r - 1 - A_E m^{1/2} - (B_E + B_N)m}{m^2}$$

dans le cas de eau-RbCl-TBA et eau-urée-TBA. Les valeurs mesurées de  $\eta_r$  et de  $\rho$  en fonction de la molalité des mélanges ternaires sont reportées dans le tableau VIII.4 .

## 2. PRECISION

### 2.1. CALCUL DE L'INCERTITUDE

#### 2.1.1. INCERTITUDE THEORIQUE SUR LA DETERMINATION DE B

Partons de l'expression

$$F = \frac{\eta_r - 1 - A\sqrt{m}}{m}$$





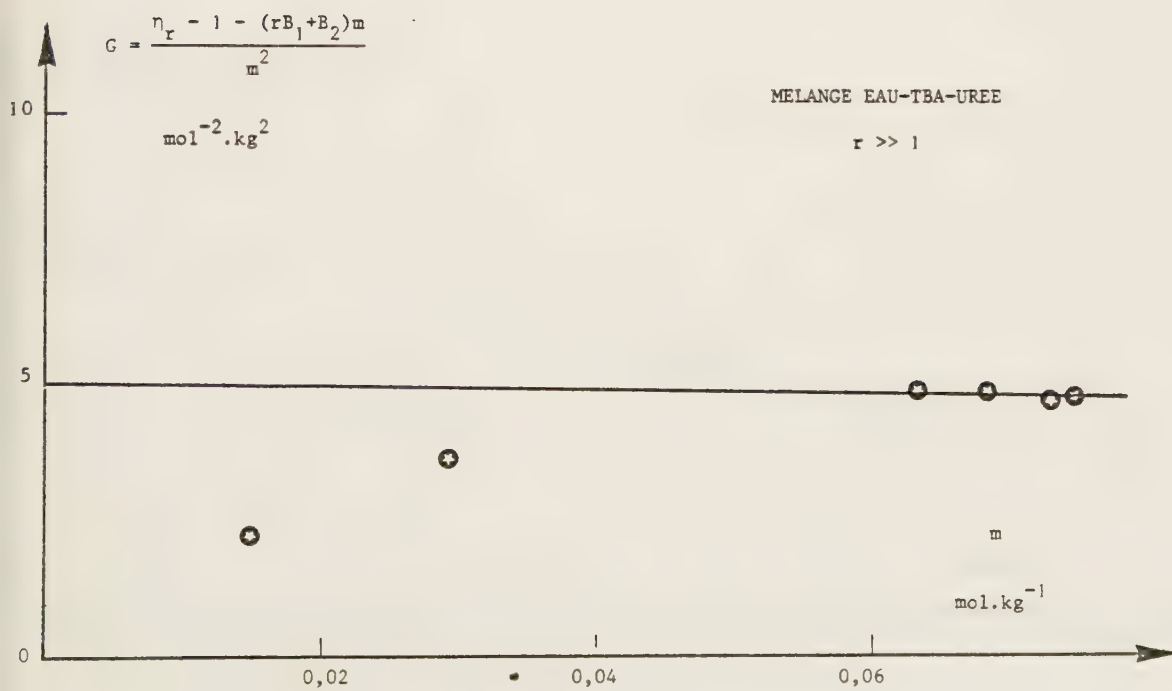
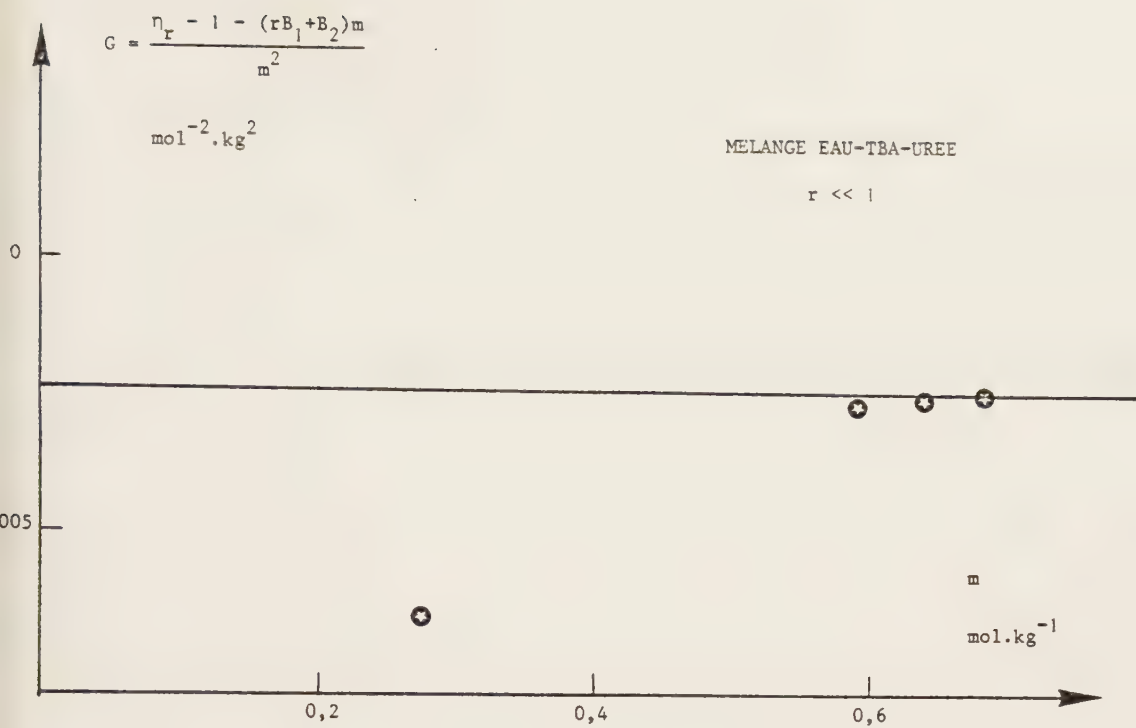


Fig. 35



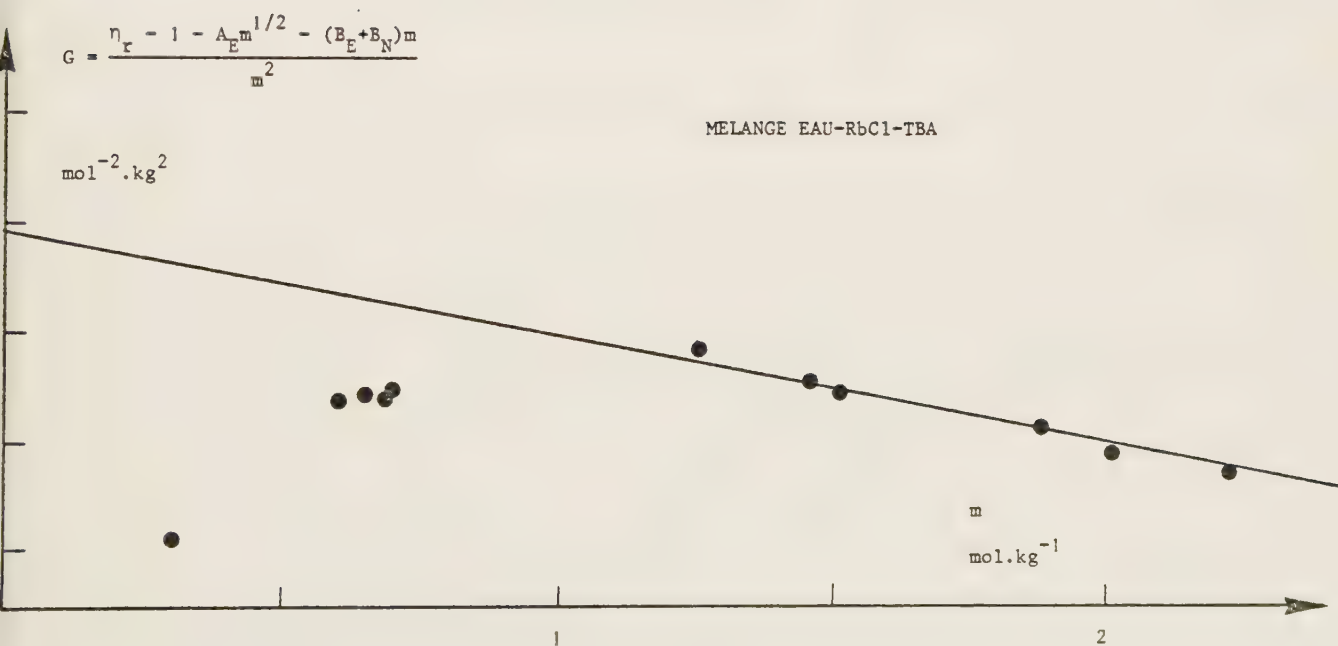
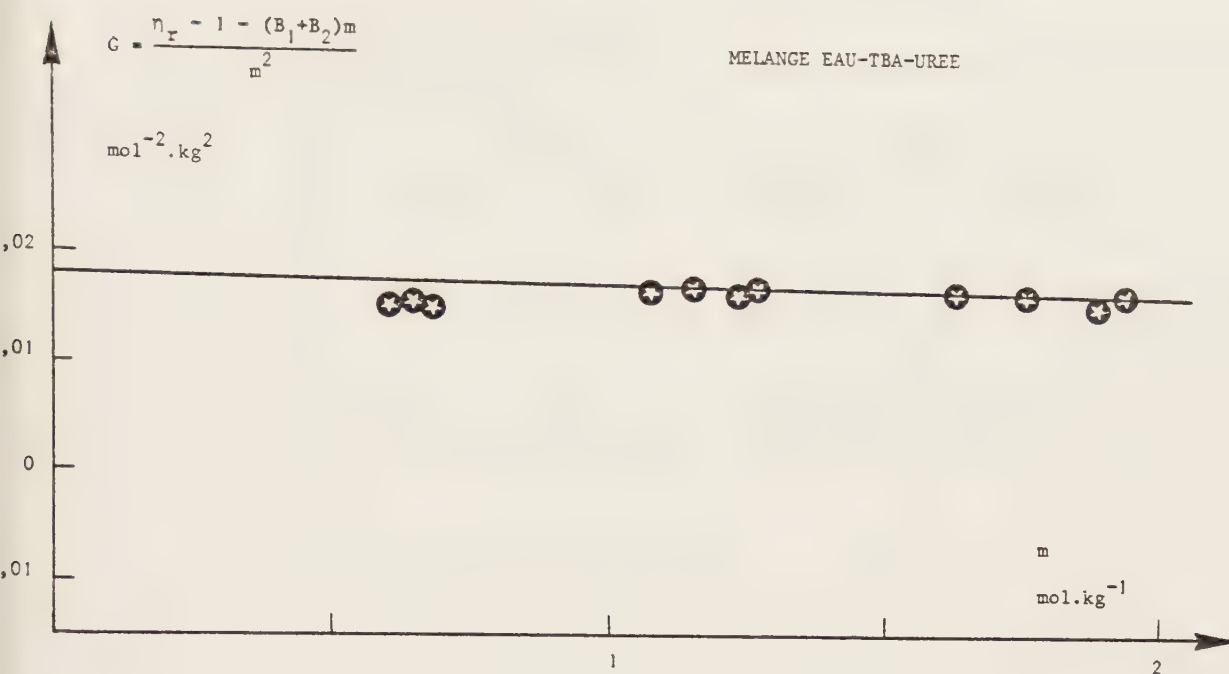


Fig. 36



Calculons la dérivée logarithmique des deux membres :

$$\frac{dF}{F} = \frac{d\eta_r}{\eta_r - 1 - A\sqrt{m}} - \frac{A dm}{2\sqrt{m}(\eta_r - 1 - A\sqrt{m})} - \frac{dm}{m}$$

en mettant les termes semblables en facteur, il vient :

$$\frac{dF}{F} = \frac{d\eta_r}{\eta_r - 1 - A\sqrt{m}} - \frac{2\sqrt{m}(\eta_r - 1) - Am}{2\sqrt{m}(\eta_r - 1) - 2Am} \frac{dm}{m}$$

ce qui permet d'écrire :

$$\boxed{\frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta \eta_r}{|\eta_r - 1 - A\sqrt{m}|} + \left| 1 + \frac{A/2 \sqrt{m}}{\eta_r - 1 - A\sqrt{m}} \right| \frac{\Delta m}{m}} \quad \{\text{VII. 5}\}$$

L'expérience montre que  $\left| 1 + \frac{A/2 \sqrt{m}}{\eta_r - 1 - A\sqrt{m}} \right|$  est voisin de 1 dans le domaine de concentration utilisé.

## 2. 1. 2. INCERTITUDE THEORIQUE SUR LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS D

Nous allons simplifier les calculs en partant de l'expression G d'un nonélectrolyte :

$$G = \frac{\eta_r - 1 - Bm}{m^2}$$

Un calcul du même type que le précédent nous donne :



$$\boxed{\frac{\Delta G}{G} = \frac{\Delta \eta_r}{\eta_r - 1 - Bm} + \left| 1 + \frac{\eta_r - 1}{\eta_r - 1 - Bm} \right| \frac{\Delta m}{m}} \quad \{\text{VII. 6}\}$$

L'incertitude moyenne  $\Delta m$  (VI.2.2.) peut être prise égale à  $2 \cdot 10^{-3}$ . L'examen des relations {VII.5} et {VII.6} indique que la précision sur la concentration n'est pas déterminante sur l'incertitude relative de F et G.

## 2.2. CHOIX DU DOMAINE DE CONCENTRATION

Ce qui saute aux yeux dans les deux relations précédentes, c'est que le facteur qui multiplie l'incertitude absolue  $\Delta \eta_r$  dépend de la molarité et peut devenir très grand quand la concentration est inférieure à une certaine limite. La relation {VII.6} par exemple indique que dans le domaine où la loi de JONES-DOLE est bien vérifiée ( $|\eta_r - 1 - Bm| = \varepsilon$ ), la précision sur G peut devenir très mauvaise. Pour un appareillage fournissant une incertitude absolue  $\Delta \eta_r$  donnée, la valeur de F ou G sera connue avec d'autant plus de précision que la concentration sera grande.

Nous avons vu par ailleurs que F, par exemple, pouvait s'écrire sous la forme :

$$F = B_E + D_{EE}m + E_{EEE}m^2 + \dots$$

Dans un certain domaine de concentration, l'expérience montre que le graphe  $F = f(m)$  est une droite, c'est-à-dire que le terme d'ordre supérieur  $Em^2$  reste petit devant  $\Delta F$ . Au delà d'une certaine concentration, la méthode de détermination de B n'est donc plus applicable. En résumé, la mesure des coefficients de viscosité doit se faire à l'intérieur d'un domaine de concentration relativement étroit. L'étendue de ce domaine dépend de l'importance du coefficient d'ordre immédiatement supérieur à celui que l'on veut déter-





miner avec précision. Afin d'illustrer l'importance du choix du domaine de concentration, regardons de plus près par exemple les déterminations connues dans la littérature du coefficient  $B_E$  de KI à 25°C, son coefficient  $D_{EE}$  étant relativement grand (0,024). La valeur de KAMINSKY, -0,075 (<sup>63</sup>) a été obtenue dans la zone de concentration  $0,0027 < m < 0,201$ . Si l'incertitude est  $\Delta\eta_r = 1.10^{-4} \text{cp}$ , il est facile de montrer le peu de précision avec laquelle on obtient F pour la plupart des points expérimentaux. La valeur de DESNOYERS, -0,086 (<sup>67</sup>) a été déterminée dans la zone  $0,1 < m < 0,8$  ; il en résulte que la fonction  $F(m)$  est connue avec une excellente précision mais à  $m > 0,4$ , ne peut plus être considérée comme linéaire, le terme  $E_{EEE}m^2$  devenant trop important vis-à-vis de  $\Delta F$ .

En conséquence, il semble préférable de mesurer  $B_E$  et KI dans la zone  $0,1 < m < 0,4$  et  $D_{EE}$  dans la zone  $0,8 < m < 2$ . *Grosso modo*, ce sont les domaines que nous avons choisis pour déterminer l'ensemble de nos coefficients. MARTINUS et al. (<sup>123</sup>) ont établi deux méthodes basées sur les mathématiques statistiques permettant d'obtenir de façon indépendante les coefficients B et D.

Nous avons remarqué que lorsque  $m$  est inférieur à environ 0,7  $m$ ,  $G(m)$  s'écarte rapidement de la linéarité vers les  $G > 0$  ou les  $G < 0$  (cf. figures 33, 34 et 36). Ces déviations n'étant pas aléatoires, c'est-à-dire de part et d'autre de la droite, le fait que l'on ne soit pas dans la bonne zone de précision ne suffit pas à expliquer ce phénomène. On peut écrire  $G$  de la façon suivante :

$$G = \frac{\eta_r^{\text{exp}} - (1 + A\sqrt{m} + Bm)}{m^2} = \frac{\eta_r^{\text{exp}} - \eta_r^{\text{JD}}}{m^2}$$

$\eta_r^{\text{JD}}$  étant la valeur de  $\eta_r$  donnée par l'équation de JONES-DOLE dont les coefficients ont été déterminés de façon habituelle,



$\eta_r^{\text{exp}}$  étant la valeur expérimentale de  $\eta_r$ .

Supposons que l'on puisse déterminer  $\eta_r^{\text{exp}}$  avec une précision infinie. Alors :

$$\eta_r^{\text{exp}} = \eta_r^* = 1 + A^* \sqrt{m} + B^* m + D^* m^2 + E^* m^3 + \dots$$

$$G = \frac{\eta_r^* - \eta_r^{\text{JD}}}{m^2} = \frac{A^* - A}{m^{3/2}} + \frac{B^* - B}{m} + D^* + E^* m + \dots$$

Quand  $m$  diminue suffisamment pour que  $\frac{B^* - B}{m} = \frac{\Delta B}{m}$  ne soit plus négligeable devant  $D^*$ , la valeur de  $G$  est augmentée ou diminuée suivant que l'erreur sur  $B$  est par excès ou par défaut. Aux concentrations plus basses, l'erreur sur  $A$  s'ajoute. Si on admet que  $A$  est bien connu, cette remarque permettrait de corriger la valeur de  $B$ .

### 3. DETERMINATION PRATIQUE DES CONCENTRATIONS, DES VISCOSITES RELATIVES ET MASSES SPECIFIQUES AU COURS DE LA DILUTION PROGRAMMEE

Afin d'effectuer des mesures à plusieurs concentrations, nous avons utilisé deux modes opératoires différents.

- Le premier consiste à introduire le solvant (pur ou mixte) dans le ballon du viscosimètre et la solution mère dans la burette à dilution.
- Le second consiste à réaliser l'opération inverse. Le domaine de concentration requis impose le choix entre ces deux méthodes, le volume initial de liquide à l'intérieur du ballon étant pour des raisons pratiques toujours sensiblement le même. Nous allons indiquer ici les calculs réalisés à l'aide de programmes permettant à partir des données



initiales d'obtenir les concentrations, masses spécifiques, viscosités relatives et fonctions  $\phi$ ,  $F$  ou  $G$  pour chaque dilution, c'est-à-dire en fonction des volumes  $v_i$  des incréments de volume ajoutés à la burette. Ces calculs seront différents selon que les constantes sont déterminées dans l'échelle molaire ou molale.

### 3.1. PREMIERE METHODE

#### 3.1.1. DETERMINATION DU COEFFICIENT B

Un premier programme donne à partir des données  $P_0$ ,  $\mu$ ,  $M$ ,  $M_b$ ,  $A$ ,  $\rho_S$  (VI.2) et des mesures consignées sur les deux imprimantes : ( $t^i$ ,  $T^i$ ), les valeurs successives des grandeurs  $c^i$ ,  $\rho^i$ ,  $\eta_r^i$  et des fonctions  $\phi^i$  et  $F^i$ .

Un autre programme fournira les résultats correspondants dans l'échelle molale.

Les concentrations initiales et d'ordre  $i$  sont données par

$$m^0 = \frac{10^3 \mu}{M P_0} \qquad c^0 = \frac{m^0 \rho_S}{1 + 10^3 m^0 M}$$

$$m^i = \frac{m^0 \rho_S v^i}{\rho_S v^i + M_b (1 + 10^{-3} m^0)} \qquad c^i = \frac{\rho^i c^0}{M_b / v_i + \rho_S}$$

#### 3.1.2. COEFFICIENTS D

Aux données initiales précédentes, il faut ajouter le coefficient B.

Les fonctions  $G^i$  peuvent être calculées dans les deux échelles de concentration. Dans le cas d'une solution ternaire (V) dans l'eau, nous avons calculé la fonction :





#### 4. METHODE DE DETERMINATION DES VOLUMES PARTIELS MOLAIRES

Nous savons (I.4.1.) que le volume molaire apparent d'une solution s'exprime en fonction de la concentration  $c$  à l'aide de l'équation :

$$\phi_v = \phi_v^\ominus + S_v \sqrt{c} + b_v c$$

Pour une solution de masse spécifique  $\rho^i$  on le calcule (<sup>39</sup>) à l'aide de :

$$\phi_v^i = \frac{1000 (\rho_o - \rho^i)}{\rho_o c^i} + \frac{M}{\rho^i}$$

En traçant le graphe  $\phi_v - S_v \sqrt{c}$  en fonction de  $c$  (cf.fig. 37) on obtient dans un domaine de concentration approprié une droite dont l'ordonnée à l'origine est  $\phi_v^\ominus$ . Dans cette étude nous ne nous sommes pas attachés à obtenir les volumes molaires de dilution infinie avec une grande précision; en effet, le domaine de concentration ayant été choisi pour la détermination du coefficient B de viscosité, n'est pas toujours convenable pour celle du volume molaire. Les valeurs de  $S_v$  ont été prises égales à 0 pour les nonélectrolytes, et à 1,868 pour les électrolytes 1-1 dans l'eau. Pour les électrolytes 1-1 dans les mélanges eau-TBA, nous avons pris les valeurs figurant dans le tableau 4. Ces dernières ont été évaluées à l'aide de mesures plus précises effectuées dans ce domaine par AVEDIKIAN et al. (<sup>110</sup>).





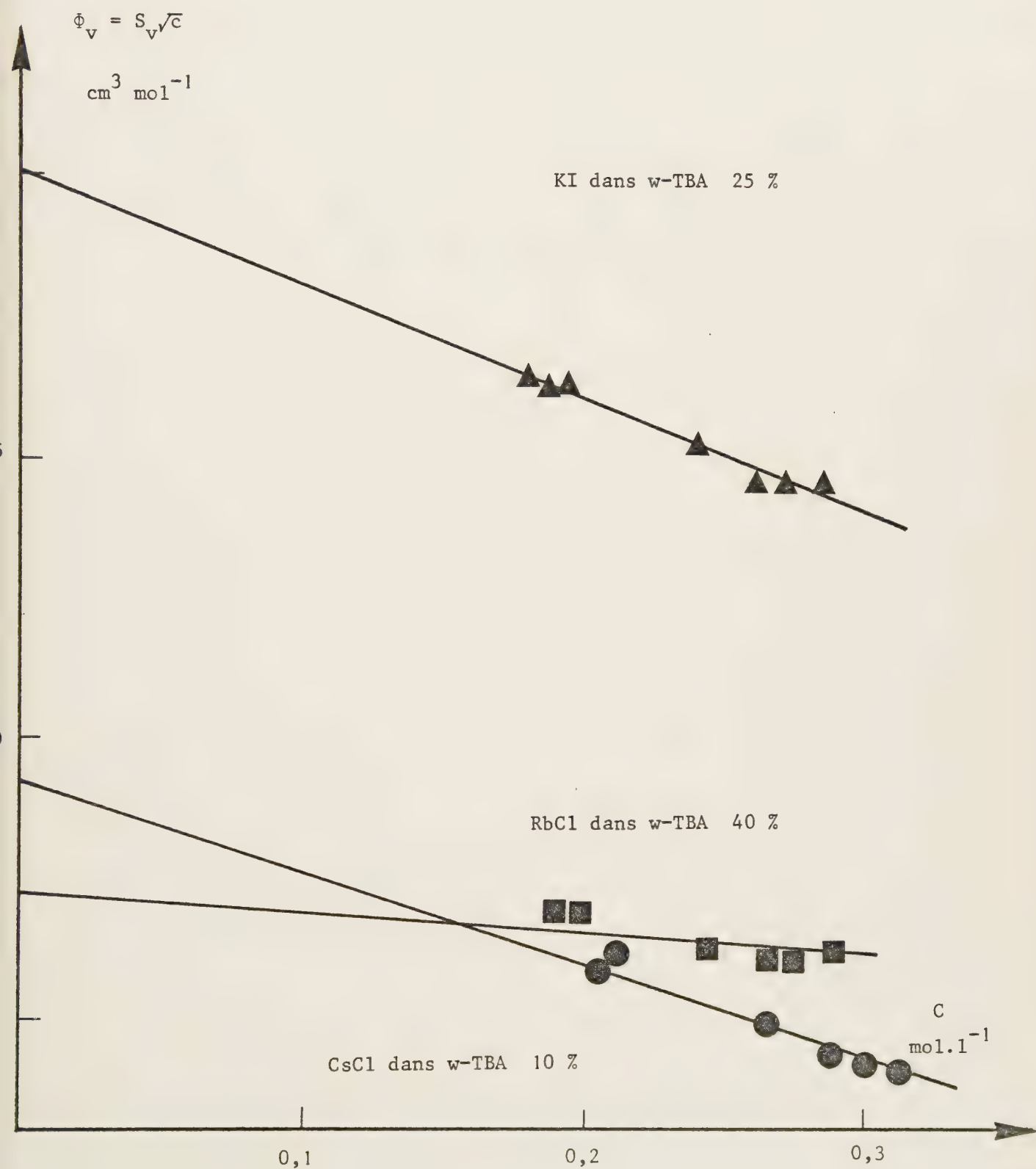


Fig. 37



C H A P I T R E   V I I I

R E S U L T A T S   E X P E R I M E N T A U X



## TABLEAUX VIII 1

## SOLUTIONS AQUEUSES

| c                        | $\rho$  | $\eta_r$ | c           | $\rho$  | $\eta_r$ |
|--------------------------|---------|----------|-------------|---------|----------|
| <u>TBA</u>               |         |          | <u>LiCl</u> |         |          |
| 0,04927                  | 0,99640 | 1,0190   | 0,1207      | 1,00026 | 1,0190   |
| 0,1004                   | 0,99574 | 1,0390   | 0,1300      | 1,00047 | 1,0204   |
| 0,1072                   | 0,99565 | 1,0416   | 0,1390      | 1,00056 | 1,0217   |
| 0,1135                   | 0,99553 | 1,0440   | <u>HCl</u>  |         |          |
| 0,1706                   | 0,99479 | 1,0664   | 0,1282      | 0,99937 | 1,0088   |
| 0,3203                   | 0,99294 | 1,1287   | 0,1364      | 0,99951 | 1,0093   |
| <u>Bu<sub>4</sub>NBr</u> |         |          | 0,1441      | 0,99965 | 1,0099   |
| 0,04115                  | 0,99801 | 1,0551   | <u>NaI</u>  |         |          |
| 0,07617                  | 0,99883 | 1,0915   | 0,1935      | 1,01914 | 1,0045   |
| 0,09269                  | 0,99916 | 1,1207   | 0,2447      | 1,02489 | 1,0056   |
| 0,09961                  | 0,99932 | 1,1305   | 0,3061      | 1,03185 | 1,0071   |
| 0,1035                   | 0,99940 | 1,1360   | 0,3626      | 1,03823 | 1,0085   |
| 0,1077                   | 0,99950 | 1,1418   | 0,4831      | 1,05181 | 1,0115   |
| 0,1556                   | 1,00078 | 1,2023   | <u>NaCl</u> |         |          |
| 0,1662                   | 1,00105 | 1,2181   | 0,05138     | 0,99918 | 1,0053   |
| 0,1761                   | 1,00130 | 1,2331   | 0,09844     | 1,00111 | 1,0097   |
| 0,1796                   | 1,00139 | 1,2384   | 0,1816      | 1,00451 | 1,0172   |
|                          |         |          | 0,3685      | 1,01205 | 1,0339   |
|                          |         |          | 0,3930      | 1,01303 | 1,0362   |
|                          |         |          | 0,4160      | 1,01396 | 1,0383   |



TABLEAUX VIII 1

| m           | $\rho$  | $\eta_r$ |
|-------------|---------|----------|
| <u>Urée</u> |         |          |
| 0,03412     | 0,99759 | 1,0013   |
| 0,06301     | 0,99805 | 1,0024   |
| 0,1281      | 0,99908 | 1,0048   |
| 0,1367      | 0,99921 | 1,0051   |
| 0,1447      | 0,99933 | 1,0053   |
| KI          |         |          |
| 0,04061     | 1,00193 | 0,9976   |
| 0,07234     | 1,00570 | 0,9954   |
| 0,09974     | 1,00903 | 0,9934   |
| 0,1076      | 1,00983 | 0,9928   |
| 0,1119      | 1,01034 | 0,9926   |
| 0,1166      | 1,01090 | 0,9923   |
| 0,1271      | 1,01217 | 0,9913   |
| 0,1421      | 1,01393 | 0,9902   |
| 0,1562      | 1,01556 | 0,9892   |
| 0,1609      | 1,01617 | 0,9888   |
| 0,1759      | 1,01789 | 0,9880   |
| 0,1878      | 1,01926 | 0,9871   |
| 0,2013      | 1,02085 | 0,9862   |





## TABLEAUX VIII 2

## 1. Halogénures alcalins dans les mélanges eau-TBA

## 1.1 HCl

| m           | $\rho$  | $\eta_r$ | m           | $\rho$  | $\eta_r$ |
|-------------|---------|----------|-------------|---------|----------|
| <u>10 %</u> |         |          | <u>25 %</u> |         |          |
| 0,05644     | 0,98275 | 1,0018   | 0,1696      | 0,95919 | 1,0055   |
| 0,1173      | 0,98380 | 1,0038   | 0,1745      | 0,95932 | 1,0056   |
| 0,1255      | 0,98394 | 1,0040   | 0,1798      | 0,95943 | 1,0056   |
| 0,1333      | 0,98408 | 1,0043   | 0,2192      | 0,96018 | 1,0054   |
| <u>15 %</u> |         |          | <u>30 %</u> |         |          |
| 0,2624      | 0,97948 | 1,0037   | 0,2345      | 0,94933 | 1,0107   |
| 0,2522      | 0,97933 | 1,0036   | 0,2451      | 0,94951 | 1,01107  |
| 0,2429      | 0,97916 | 1,0035   | 0,2566      | 0,94968 | 1,01108  |
| 0,2261      | 0,97889 | 1,0034   | <u>40 %</u> |         |          |
| <u>20 %</u> |         |          | 0,1446      | 0,92487 | 1,0085   |
| 0,2661      | 0,97104 | 1,0053   | 0,1498      | 0,92496 | 1,0088   |
| 0,2549      | 0,97089 | 1,0052   | 0,1555      | 0,92507 | 1,0093   |
| 0,2446      | 0,97074 | 1,0051   | 0,2009      | 0,92592 | 1,0116   |
| 0,2263      | 0,97045 | 1,0050   | 0,2226      | 0,92630 | 1,0127   |
|             |         |          | 0,2353      | 0,92651 | 1,0135   |
|             |         |          | 0,2495      | 0,92673 | 1,0144   |



## 1.2 LiCl

| m           | $\rho$  | $\eta_r$ | m           | $\rho$  | $\eta_r$ |
|-------------|---------|----------|-------------|---------|----------|
| <u>15 %</u> |         |          | <u>30 %</u> |         |          |
| 0,1861      | 0,97971 | 1,0267   | 0,2056      | 0,94988 | 1,0336   |
| 0,1917      | 0,97979 | 1,0274   | 0,2564      | 0,95105 | 1,0409   |
| 0,1977      | 0,97989 | 1,0281   | 0,2795      | 0,95149 | 1,0442   |
| 0,2428      | 0,98095 | 1,0341   | 0,2925      | 0,95177 | 1,0460   |
| 0,2628      | 0,98148 | 1,0368   | 0,3069      | 0,95214 | 1,0482   |
| 0,2740      | 0,98178 | 1,0384   | <u>35 %</u> |         |          |
| 0,2863      | 0,98205 | 1,0402   | 0,1831      | 0,93780 | 1,0356   |
| <u>20 %</u> |         |          | 0,1886      | 0,93795 | 1,0366   |
| 0,03220     | 0,96736 | 1,0051   | 0,1945      | 0,93811 | 1,0377   |
| 0,06190     | 0,96809 | 1,0093   | 0,2391      | 0,93911 | 1,0454   |
| 0,1143      | 0,96941 | 1,0165   | 0,2589      | 0,93952 | 1,0489   |
| 0,2318      | 0,97235 | 1,0321   | 0,2700      | 0,93979 | 1,0508   |
| 0,2471      | 0,97269 | 1,0338   | 0,2821      | 0,94004 | 1,0531   |
| 0,2615      | 0,97298 | 1,0358   | <u>40 %</u> |         |          |
| <u>25 %</u> |         |          | 0,2496      | 0,92784 | 1,0578   |
| 0,1934      | 0,96075 | 1,0263   | 0,2704      | 0,92850 | 1,0625   |
| 0,2398      | 0,96186 | 1,0321   | 0,2821      | 0,92868 | 1,0650   |
| 0,2606      | 0,96233 | 1,0348   | 0,2949      | 0,92887 | 1,0670   |
| 0,2725      | 0,96259 | 1,0365   |             |         |          |
| 0,2853      | 0,96286 | 1,0381   |             |         |          |



## 1.3 NaCl

| m           | $\rho$  | $\eta_r$ | m           | $\rho$  | $\eta_r$ |
|-------------|---------|----------|-------------|---------|----------|
| <u>5 %</u>  |         |          | <u>25 %</u> |         |          |
| 0,1549      | 0,99547 | 1,0129   | 0,1186      | 0,96118 | 1,0023   |
| 0,3115      | 1,00189 | 1,0256   | 0,1268      | 0,96148 | 1,0025   |
| 0,3318      | 1,00272 | 1,0271   | 0,1368      | 0,96186 | 1,0026   |
| 0,3509      | 1,00350 | 1,0285   | 0,1347      | 0,96177 | 1,0026   |
| <u>10 %</u> |         |          | <u>30 %</u> |         |          |
| 0,1485      | 0,98835 | 1,0099   | 0,02343     | 0,94646 | 1,0015   |
| 0,3104      | 0,99492 | 1,0201   | 0,04346     | 0,94719 | 1,0024   |
| 0,3324      | 0,99582 | 1,0215   | 0,08920     | 0,94880 | 1,0039   |
| 0,3533      | 0,99668 | 1,0228   | 0,09528     | 0,94903 | 1,0042   |
| <u>15 %</u> |         |          | 0,1010      | 0,9492  | 1,0045   |
| 0,06901     | 0,97790 | 1,0040   | 0,1028      | 0,9493  | 1,0047   |
| 0,1451      | 0,98097 | 1,0074   | <u>35 %</u> |         |          |
| 0,1554      | 0,98138 | 1,0084   | 0,04365     | 0,93557 | 1,0030   |
| 0,1653      | 0,9818  | 1,0083   | 0,08899     | 0,93714 | 1,0054   |
| 0,1689      | 0,9819  | 1,0085   | 0,09497     | 0,93736 | 1,0056   |
| <u>20 %</u> |         |          | 0,1006      | 0,93756 | 1,0059   |
| 0,07893     | 0,97005 | 1,0021   | <u>40 %</u> |         |          |
| 0,1456      | 0,97259 | 1,0032   | 0,04052     | 0,92372 | 1,0032   |
| 0,2954      | 0,97821 | 1,0060   | 0,08333     | 0,92529 | 1,0060   |
| 0,3150      | 0,97894 | 1,0065   | 0,08903     | 0,92551 | 1,0063   |
| 0,3335      | 0,97962 | 1,0070   | 0,09442     | 0,92572 | 1,0067   |
|             |         |          | 0,09608     | 0,92579 | 1,0068   |



## 1.4 KCl

| m           | $\rho$  | $\eta_r$ | m           | $\rho$  | $\eta_r$ |
|-------------|---------|----------|-------------|---------|----------|
| <u>10 %</u> |         |          | <u>30 %</u> |         |          |
| 0,2873      | 0,99530 | 0,9921   | 0,2311      | 0,95481 | 0,9819   |
| 0,2747      | 0,99474 | 0,9923   | 0,2933      | 0,95742 | 0,9772   |
| 0,2633      | 0,99421 | 0,9927   | 0,3177      | 0,95844 | 0,9754   |
| <u>15 %</u> |         |          | 0,3314      | 0,95901 | 0,9740   |
| 0,2558      | 0,98684 | 0,9859   | 0,3464      | 0,95961 | 0,9733   |
| 0,2772      | 0,98782 | 0,9844   | <u>35 %</u> |         |          |
| 0,2892      | 0,98835 | 0,9836   | 0,2555      | 0,94434 | 0,9849   |
| 0,3024      | 0,98890 | 0,9828   | 0,2767      | 0,94520 | 0,9839   |
| <u>20 %</u> |         |          | 0,2885      | 0,94566 | 0,9834   |
| 0,2100      | 0,97580 | 0,9822   | 0,3015      | 0,94615 | 0,9829   |
| 0,2576      | 0,97776 | 0,9773   | <u>40 %</u> |         |          |
| 0,2786      | 0,97881 | 0,9755   | 0,2818      | 0,93422 | 0,9868   |
| 0,2904      | 0,97941 | 0,9740   | 0,2955      | 0,93477 | 0,9868   |
| 0,3034      | 0,98005 | 0,9729   | 0,3107      | 0,93536 | 0,9863   |
| <u>25 %</u> |         |          |             |         |          |
| 0,2199      | 0,96577 | 0,9798   |             |         |          |
| 0,2687      | 0,96787 | 0,9750   |             |         |          |
| 0,2901      | 0,96876 | 0,9729   |             |         |          |
| 0,3020      | 0,96925 | 0,9719   |             |         |          |
| 0,3151      | 0,96976 | 0,9708   |             |         |          |





## 1.5 RbCl

| m              | $\rho$  | $\eta_r$ | m           | $\rho$  | $\eta_r$ |
|----------------|---------|----------|-------------|---------|----------|
| <u>10 %</u>    |         |          | <u>30 %</u> |         |          |
| 0,1928         | 0,99881 | 0,9904   | 0,1852      | 0,96049 | 0,9792   |
| 0,1987         | 0,99932 | 0,9901   | 0,1905      | 0,96079 | 0,9784   |
| 0,2051         | 0,99990 | 0,9897   | 0,1964      | 0,96121 | 0,9778   |
| 0,2536         | 0,00414 | 0,9862   | 0,2694      | 0,96689 | 0,9695   |
| 0,2875         | 1,00709 | 0,9841   | 0,2810      | 0,96780 | 0,9687   |
| 0,3009         | 1,00829 | 0,9833   |             |         |          |
| <u>15 %</u>    |         |          | <u>40 %</u> |         |          |
| 0,2679         | 0,99832 | 0,9787   | 0,2637      | 0,94415 | 0,9795   |
| 0,2788         | 0,99928 | 0,9773   | 0,2752      | 0,94507 | 0,9790   |
| 0,2907         | 1,00029 | 0,9759   | 0,2879      | 0,94603 | 0,9786   |
| <u>16,68 %</u> |         |          |             |         |          |
| 0,08601        | 0,98080 | 0,9923   |             |         |          |
| 0,07635        | 0,9800  | 0,9930   |             |         |          |
| 0,03789        | 0,97679 | 0,9968   |             |         |          |
| 0,02059        | 0,97532 | 0,9984   |             |         |          |



## 1.6 CsCl

| $\bar{m}$   | $\rho$  | $\eta_r$ | $m$         | $\rho$  | $\eta_r$ |
|-------------|---------|----------|-------------|---------|----------|
| <u>10 %</u> |         |          | <u>25 %</u> |         |          |
| 0,2662      | 1,01590 | 0,9825   | 0,2375      | 0,98598 | 0,9686   |
| 0,2876      | 1,01868 | 0,9809   | 0,2574      | 0,98848 | 0,9656   |
| 0,2996      | 1,02018 | 0,9800   | 0,2685      | 0,98983 | 0,9632   |
| 0,3126      | 1,02177 | 0,9792   | 0,2807      | 0,99126 | 0,9624   |
| <u>15 %</u> |         |          | <u>30 %</u> |         |          |
| 0,2520      | 1,00720 | 0,9745   | 0,2378      | 0,97495 | 0,9697   |
| 0,2733      | 1,00995 | 0,9722   | 0,2588      | 0,97755 | 0,9671   |
| 0,2853      | 1,01142 | 0,9707   | 0,2706      | 0,97898 | 0,9655   |
| 0,2985      | 1,01300 | 0,9694   | 0,2837      | 0,98049 | 0,9643   |
| <u>20 %</u> |         |          | <u>40 %</u> |         |          |
| 0,1820      | 0,98957 | 0,9761   | 0,1866      | 0,94577 | 0,9824   |
| 0,1878      | 0,99028 | 0,9756   | 0,2337      | 0,95179 | 0,9779   |
| 0,1941      | 0,99116 | 0,9748   | 0,2551      | 0,95450 | 0,9760   |
| 0,2424      | 0,99715 | 0,9679   | 0,2674      | 0,95597 | 0,9750   |
| 0,2643      | 1,00001 | 0,9646   | 0,2808      | 0,95758 | 0,9741   |
| 0,2768      | 1,00163 | 0,9638   |             |         |          |



## 1.7 KI

| m           | $\rho$  | $\eta_r$ | m           | $\rho$  | $\eta_r$ |
|-------------|---------|----------|-------------|---------|----------|
| <u>10 %</u> |         |          | <u>25 %</u> |         |          |
| 0,1945      | 1,00497 | 0,9740   | 0,1857      | 0,97829 | 0,9657   |
| 0,2004      | 1,00568 | 0,9731   | 0,1918      | 0,97899 | 0,9643   |
| 0,2067      | 1,00643 | 0,9723   | 0,2389      | 0,98446 | 0,9541   |
| 0,2547      | 1,01206 | 0,9659   | 0,2602      | 0,98702 | 0,9499   |
| 0,2761      | 1,01455 | 0,9629   | 0,2723      | 0,98835 | 0,9474   |
| 0,2881      | 1,01596 | 0,9613   | <u>35 %</u> |         |          |
| 0,3014      | 1,01763 | 0,9597   | 0,1876      | 0,95573 | 0,9676   |
| <u>15 %</u> |         |          | 0,1934      | 0,95639 | 0,9665   |
| 0,1933      | 0,99736 | 0,9674   | 0,2372      | 0,96155 | 0,9581   |
| 0,1999      | 0,99813 | 0,9662   | 0,2565      | 0,96378 | 0,9544   |
| 0,2504      | 1,00395 | 0,9571   | 0,2674      | 0,96504 | 0,9527   |
| 0,2734      | 1,00660 | 0,9531   | 0,2792      | 0,96632 | 0,9503   |
| 0,2865      | 1,00808 | 0,9507   | <u>40 %</u> |         |          |
| 0,3010      | 1,00971 | 0,9483   | 0,1606      | 0,94091 | 0,9737   |
| <u>20 %</u> |         |          | 0,1517      | 0,93984 | 0,9752   |
| 0,2036      | 0,99044 | 0,9628   | 0,1423      | 0,93869 | 0,9767   |
| 0,1926      | 0,98915 | 0,9648   |             |         |          |
| 0,1017      | 0,97858 | 0,9817   |             |         |          |



## 1.8 KBr

| m           | $\rho$  | $\eta_r$ | m           | $\rho$  | $\eta_r$ |
|-------------|---------|----------|-------------|---------|----------|
| <u>10 %</u> |         |          | <u>25 %</u> |         |          |
| 0,1894      | 0,99792 | 0,9873   | 0,2771      | 0,97849 | 0,9635   |
| 0,1951      | 0,99834 | 0,9867   | 0,3035      | 0,98096 | 0,9594   |
| 0,2012      | 0,99881 | 0,9862   |             |         |          |
| 0,2473      | 1,00272 | 0,9824   | <u>30 %</u> |         |          |
| 0,2677      | 1,00444 | 0,9807   | 0,2505      | 0,96536 | 0,9689   |
| 0,2791      | 1,00538 | 0,9798   | 0,2693      | 0,96685 | 0,9664   |
|             |         |          | 0,2797      | 0,96765 | 0,9650   |
| <u>15 %</u> |         |          | 0,2910      | 0,96848 | 0,96348  |
| 0,2033      | 0,99189 | 0,9783   |             |         |          |
| 0,2093      | 0,9923  | 0,9775   |             |         |          |
| 0,2156      | 0,9928  | 0,9767   | <u>40 %</u> |         |          |
| 0,2632      | 0,9969  | 0,9711   | 0,1759      | 0,93635 | 0,9813   |
| 0,2841      | 0,99855 | 0,9688   | 0,2173      | 0,93980 | 0,9766   |
|             |         |          | 0,2359      | 0,94132 | 0,9746   |
| <u>20 %</u> |         |          | 0,2463      | 0,9421  | 0,9733   |
| 0,2565      | 0,98756 | 0,9665   | 0,2577      | 0,9430  | 0,9719   |
| 0,2799      | 0,98953 | 0,9633   |             |         |          |
| 0,2932      | 0,99061 | 0,9615   |             |         |          |
| 0,3079      | 0,99177 | 0,9598   |             |         |          |





## TABLEAUX VIII 2

## 2. Urée dans eau-TBA

| c           | $\rho$  | $\eta_r$ | c           | $\rho$  | $\eta_r$ |
|-------------|---------|----------|-------------|---------|----------|
| <u>5 %</u>  |         |          | <u>20 %</u> |         |          |
| 0,1365      | 0,99125 | 1,0014   | 0,01657     | 0,96725 | 0,9992   |
| 0,1454      | 0,99139 | 1,0015   | 0,03180     | 0,96752 | 0,9985   |
| 0,1538      | 0,99154 | 1,0015   | 0,05883     | 0,96798 | 0,9971   |
| <u>10 %</u> |         |          | 0,1201      | 0,96901 | 0,9941   |
| 0,01752     | 0,98231 | 0,9996   | 0,1282      | 0,96915 | 0,9938   |
| 0,03362     | 0,98258 | 0,9992   | 0,1358      | 0,96929 | 0,9933   |
| 0,06220     | 0,98306 | 0,9987   | <u>30 %</u> |         |          |
| 0,1270      | 0,98414 | 0,9976   | 0,01405     | 0,94567 | 0,9994   |
| 0,1356      | 0,98428 | 0,9974   | 0,02715     | 0,94591 | 0,9988   |
| 0,1436      | 0,98442 | 0,9972   | <u>40 %</u> |         |          |
| 0,1465      | 0,98446 | 0,9970   | 0,01753     | 0,92258 | 0,9995   |
| <u>15 %</u> |         |          | 0,03357     | 0,92291 | 0,9990   |
| 0,05264     | 0,97619 | 0,9976   | 0,06192     | 0,92347 | 0,9982   |
| 0,1099      | 0,97714 | 0,9952   | 0,1254      | 0,92470 | 0,9957   |
| 0,1177      | 0,97727 | 0,9949   | 0,1338      | 0,92487 | 0,9967   |
| 0,1251      | 0,97739 | 0,9946   |             |         |          |



## TABLEAUX VIII 2

3.  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  dans eau-TBA

| c           | $\rho$  | $\eta_r$ | c           | $\rho$  | $\eta_r$ |
|-------------|---------|----------|-------------|---------|----------|
| <u>5 %</u>  |         |          | <u>20 %</u> |         |          |
| 0,02400     | 0,98959 | 1,0284   | 0,02912     | 0,96781 | 1,0220   |
| 0,04587     | 0,99025 | 1,0548   | 0,05557     | 0,96865 | 1,0422   |
| 0,08428     | 0,99141 | 1,1031   | 0,1017      | 0,97009 | 1,0787   |
| 0,1694      | 0,99402 | 1,2191   | 0,2030      | 0,97321 | 1,1661   |
| 0,1804      | 0,99436 | 1,2354   | 0,2160      | 0,97361 | 1,1790   |
| 0,1908      | 0,99468 | 1,2502   | 0,2282      | 0,9740  | 1,1906   |
| 0,1965      | 1,00280 | 1,2667   | <u>30 %</u> |         |          |
| <u>10 %</u> |         |          | 0,02286     | 0,94624 | 1,0139   |
| 0,02274     | 0,98271 | 1,0246   | 0,04395     | 0,94702 | 1,0267   |
| 0,04368     | 0,98341 | 1,0476   | 0,08163     | 0,94835 | 1,0502   |
| 0,08093     | 0,98464 | 1,0898   | 0,1680      | 0,95141 | 1,1082   |
| 0,1657      | 0,98745 | 1,1928   | 0,1796      | 0,95183 | 1,1163   |
| 0,1769      | 0,98782 | 1,2072   | 0,1904      | 0,95223 | 1,1235   |
| 0,1875      | 0,98817 | 1,2208   | <u>40 %</u> |         |          |
| <u>15 %</u> |         |          | 0,03982     | 0,92390 | 1,0207   |
| 0,02580     | 0,97612 | 1,0241   | 0,07372     | 0,92536 | 1,0387   |
| 0,04915     | 0,97689 | 1,0458   | 0,1507      | 0,92865 | 1,0829   |
| 0,08977     | 0,97821 | 1,0848   | 0,1609      | 0,92909 | 1,0879   |
| 0,1781      | 0,98102 | 1,1746   | 0,1705      | 0,92950 | 1,0940   |
| 0,1894      | 0,98138 | 1,1867   |             |         |          |
| 0,1999      | 0,98172 | 1,1981   |             |         |          |



## TABLEAUX VIII 2

## 4. TBA dans eau-NaCl

| c              | $\rho$  | $\eta_r$ | c              | $\rho$  | $\eta_r$ |
|----------------|---------|----------|----------------|---------|----------|
| <u>0,500 m</u> |         |          | <u>2,973 m</u> |         |          |
| 0,05109        | 1,01636 | 1,0194   | 0,02899        | 1,10415 | 1,0015   |
| 0,1039         | 1,01561 | 1,0396   | 0,05370        | 1,10362 | 1,0196   |
| 0,1108         | 1,01551 | 1,0422   | 0,1098         | 1,10241 | 1,0403   |
| 0,1174         | 1,01542 | 1,0448   | 0,1173         | 1,1022  | 1,0432   |
| <u>1,000 m</u> |         |          | 0,1243         | 1,1021  | 1,0458   |
| 0,02853        | 1,03575 | 1,0109   | <u>4,000 m</u> |         |          |
| 0,05258        | 1,03538 | 1,0198   | 0,03930        | 1,13597 | 1,0148   |
| 0,1064         | 1,03451 | 1,0401   | 0,07223        | 1,13517 | 1,0268   |
| 0,1134         | 1,03440 | 1,0428   | 0,1452         | 1,13343 | 1,0538   |
| 0,1200         | 1,03430 | 1,0453   | 0,1547         | 1,13320 | 1,0573   |
| <u>1,500 m</u> |         |          | 0,1636         | 1,13300 | 1,0607   |
| 0,04319        | 1,05372 | 1,0164   | <u>5,000 m</u> |         |          |
| 0,09185        | 1,05288 | 1,0347   | 0,02149        | 1,17809 | 1,0084   |
| 0,09858        | 1,05275 | 1,0373   | 0,03996        | 1,1776  | 1,0151   |
| 0,1050         | 1,05265 | 1,0396   | 0,08250        | 1,1764  | 1,0301   |
| 0,1073         | 1,05261 | 1,0405   | 0,08819        | 1,1763  | 1,0324   |
| <u>2,000 m</u> |         |          | 0,09357        | 1,17616 | 1,0343   |
| 0,03367        | 1,07155 | 1,0127   |                |         |          |
| 0,06152        | 1,07102 | 1,0231   |                |         |          |
| 0,1221         | 1,06987 | 1,0461   |                |         |          |
| 0,1299         | 1,06973 | 1,0491   |                |         |          |
| 0,1372         | 1,0696  | 1,0519   |                |         |          |



## TABLEAUX VIII 2

5. TBA dans eau-Bu<sub>4</sub>NBr

| c                | ρ       | η <sub>r</sub> | c                | ρ       | η <sub>r</sub> |
|------------------|---------|----------------|------------------|---------|----------------|
| <u>m = 0,499</u> |         |                | <u>m = 2,000</u> |         |                |
| 0,02748          | 1,00799 | 1,0096         | 0,03346          | 1,03119 | 1,0057         |
| 0,05102          | 1,00772 | 1,0179         | 0,06098          | 1,03074 | 1,0110         |
| 0,1050           | 1,00709 | 1,0372         | 0,1204           | 1,02976 | 1,0200         |
| 0,1122           | 1,00702 | 1,0398         | 0,1279           | 1,02964 | 1,0213         |
| 0,1190           | 1,00694 | 1,0422         | 0,1350           | 1,02952 | 1,0240         |
| 0,1211           | 1,00692 | 1,0430         |                  |         |                |
| <u>m = 0,933</u> |         |                | <u>m = 4,000</u> |         |                |
| 0,02482          | 1,01681 | 1,0076         | 0,04580          | 1,04269 | 1,0014         |
| 0,04655          | 1,01653 | 1,0141         | 0,08089          | 1,04197 | 1,0020         |
| 0,09809          | 1,01591 | 1,0297         | 0,1086           | 1,04137 | 1,0025         |
| 0,1051           | 1,01582 | 1,0319         | 0,1311           | 1,04092 | 1,0029         |
| 0,1118           | 1,01574 | 1,0340         |                  |         |                |
| <u>m = 1,500</u> |         |                |                  |         |                |
| 0,03156          | 1,02547 | 1,0064         |                  |         |                |
| 0,05787          | 1,02508 | 1,0124         |                  |         |                |
| 0,1158           | 1,02424 | 1,0254         |                  |         |                |
| 0,1232           | 1,02413 | 1,0275         |                  |         |                |
| 0,1303           | 1,02402 | 1,0296         |                  |         |                |
| 0,1327           | 1,0240  | 1,0315         |                  |         |                |





## TABLEAUX VIII 2

## 6. TBA dans eau-urée

| c                | $\rho$  | $\eta_r$ | c                | $\rho$  | $\eta_r$ |
|------------------|---------|----------|------------------|---------|----------|
| <u>m = 0,500</u> |         |          | <u>m = 3,000</u> |         |          |
| 0,02148          | 1,00459 | 1,0081   | 0,03171          | 1,03757 | 1,0111   |
| 0,03987          | 1,00432 | 1,0150   | 0,05808          | 1,03712 | 1,0203   |
| 0,08200          | 1,00375 | 1,0311   | 0,1159           | 1,0362  | 1,0408   |
| 0,08761          | 1,00367 | 1,0332   | 0,1234           | 1,0361  | 1,0436   |
| 0,09292          | 1,00359 | 1,0352   | 0,1303           | 1,0359  | 1,0461   |
| <u>m = 1,000</u> |         |          | <u>m = 4,000</u> |         |          |
| 0,03060          | 1,01171 | 1,0114   | 0,03722          | 1,04905 | 1,0125   |
| 0,05629          | 1,01135 | 1,0210   | 0,06790          | 1,04850 | 1,0230   |
| 0,1134           | 1,01053 | 1,0424   | 0,1344           | 1,04734 | 1,0458   |
| 0,1208           | 1,01041 | 1,0452   | 0,1429           | 1,04720 | 1,0488   |
| 0,1278           | 1,01032 | 1,0478   | 0,1508           | 1,0471  | 1,0515   |
| 0,1302           | 1,01028 | 1,0488   |                  |         |          |
| <u>m = 2,000</u> |         |          | <u>m = 5,000</u> |         |          |
| 0,03339          | 1,02533 | 1,0120   | 0,01425          | 1,05988 | 1,0048   |
| 0,06128          | 1,02491 | 1,0220   | 0,02619          | 1,05965 | 1,0088   |
| 0,1228           | 1,02395 | 1,0444   | 0,05272          | 1,05916 | 1,0176   |
| 0,1308           | 1,02384 | 1,0474   | 0,05616          | 1,05910 | 1,0187   |
| 0,1383           | 1,02375 | 1,0501   | 0,05940          | 1,05904 | 1,0198   |



## TABLEAUX VIII 3

## MELANGES BINAIRES

| m           | $\rho$  | $\eta_r$ | m           | $\rho$  | $\eta_r$ | m             | $\rho$  | $\eta_r$ |
|-------------|---------|----------|-------------|---------|----------|---------------|---------|----------|
| <u>HCl</u>  |         |          | <u>RbCl</u> |         |          | <u>KBr</u>    |         |          |
| 0.753       | 1.01055 | 1.0483   | 0.780       | 1.06271 | 0.9819   | 0.761         | 1.05855 | 0.9771   |
| 0.770       | 1.01088 | 1.0495   | 0.798       | 1.06420 | 0.9817   | 0.811         | 1.06241 | 0.9759   |
| 1.405       | 1.02102 | 1.0855   | 0.835       | 1.06717 | 0.9809   | 0.857         | 1.06605 | 0.9749   |
| 1.843       | 1.02813 | 1.1110   | 0.875       | 1.07047 | 0.9803   | 0.873         | 1.06735 | 0.9746   |
| 1.864       | 1.02847 | 1.1126   | 1.237       | 1.09916 | 0.9752   | 1.054         | 1.08166 | 0.9709   |
| 1.925       | 1.02941 | 1.1165   | 1.434       | 1.11442 | 0.9740   | 1.123         | 1.08684 | 0.9699   |
| 1.990       | 1.03042 | 1.1207   | 1.559       | 1.12375 | 0.9719   | 1.201         | 1.09283 | 0.9689   |
|             |         |          | 1.705       | 1.13484 | 0.9712   | 1.291         | 1.09957 | 0.9676   |
|             |         |          |             |         |          | 1.331         | 1.10254 | 0.9672   |
| <u>LiCl</u> |         |          | <u>CsCl</u> |         |          | <u>NaI</u>    |         |          |
| 0.588       | 1.01117 | 1.0869   | 0.687       | 1.08184 | 0.9768   | 0.635         | 1.06754 | 1.0155   |
| 0.868       | 1.01758 | 1.1286   | 0.893       | 1.10599 | 0.9718   | 0.858         | 1.09136 | 1.0226   |
| 1.118       | 1.02312 | 1.1665   | 1.068       | 1.12610 | 0.9682   | 1.085         | 1.11492 | 1.0311   |
| 1.474       | 1.03086 | 1.2222   | 1.375       | 1.16042 | 0.9632   | 1.382         | 1.14664 | 1.0452   |
| 1.865       | 1.03906 | 1.2853   | 1.688       | 1.19430 | 0.9596   | 1.723         | 1.17901 | 1.0625   |
|             |         |          | 2.470       | 1.27462 | 0.9571   |               |         |          |
| <u>NaCl</u> |         |          | <u>KI</u>   |         |          | <u>t-BuOH</u> |         |          |
| 0.500       | 1.01708 | 1.0459   | 0.652       | 1.07250 | 0.9598   | 0.965         | 0.98648 | 1.4196   |
| 0.960       | 1.03486 | 1.0903   | 0.871       | 1.09063 | 0.9521   | 1.005         | 0.98602 | 1.4380   |
| 1.000       | 1.03623 | 1.0942   | 0.964       | 1.10656 | 0.9458   | 1.050         | 0.98561 | 1.4595   |
| 1.500       | 1.05445 | 1.1462   | 1.124       | 1.12364 | 0.9398   | 1.099         | 0.98519 | 1.4832   |
| 1.930       | 1.06952 | 1.1978   | 1.432       | 1.15565 | 0.9305   | 1.527         | 0.98164 | 1.7014   |
| 2.000       | 1.07218 | 1.2074   | 2.502       | 1.25967 | 0.9168   | 1.754         | 0.97990 | 1.8202   |
|             |         |          |             |         |          | 1.895         | 0.97882 | 1.8948   |
|             |         |          |             |         |          | 2.060         | 0.97759 | 1.9826   |
| <u>KCl</u>  |         |          |             |         |          |               |         |          |
| 1.594       | 1.06586 | 1.0050   |             |         |          |               |         |          |
| 1.776       | 1.07273 | 1.0070   |             |         |          |               |         |          |
| 2.005       | 1.08159 | 1.0106   |             |         |          |               |         |          |
| 2.302       | 1.09281 | 1.0160   |             |         |          |               |         |          |
| 2.703       | 1.10754 | 1.0248   |             |         |          |               |         |          |



## TABLEAUX VIII 4

MELANGES TERNAIRES  $m_1 = m_2 = m$ 

| m                    | $\rho$  | $\eta_r$ | m                            | $\rho$  | $\eta_r$ | m                   | $\rho$  | $\eta_r$ |
|----------------------|---------|----------|------------------------------|---------|----------|---------------------|---------|----------|
| <u>HCl + t-BuOH</u>  |         |          | <u>NaCl + t-BuOH</u> (Suite) |         |          | <u>KI + t-BuOH</u>  |         |          |
| 0.817                | 1.00026 | 1.3841   | 1.702                        | 1.03688 | 1.9849   | 1.196               | 1.10718 | 1.3651   |
| 0.876                | 1.00050 | 1.4137   | 1.742                        | 1.03761 | 2.0150   | 1.434               | 1.12467 | 1.4329   |
| 0.932                | 1.00071 | 1.4414   | 1.796                        | 1.03840 | 2.0455   | 1.493               | 1.12891 | 1.4501   |
| 0.949                | 1.00079 | 1.4502   | 1.828                        | 1.03907 | 2.0685   | 1.558               | 1.13348 | 1.4682   |
| 1.256                | 1.00305 | 1.6073   | 1.900                        | 1.03998 | 2.1114   | 2.102               | 1.16925 | 1.6128   |
| 1.697                | 1.00466 | 1.8344   | 1.923                        | 1.04049 | 2.1297   | 2.380               | 1.18519 | 1.6813   |
| 1.719                | 1.00473 | 1.8459   |                              |         |          | 2.548               | 1.19418 | 1.7216   |
| 1.783                | 1.00491 | 1.8775   | <u>KCl + t-BuOH</u>          |         |          | <u>KBr + t-BuOH</u> |         |          |
| 1.851                | 1.00509 | 1.9107   | 0.945                        | 1.02622 | 1.3807   | 0.866               | 1.05331 | 1.3093   |
| 2.403                | 1.00609 | 2.1775   | 1.055                        | 1.02912 | 1.4261   | 0.994               | 1.06046 | 1.3553   |
| 2.669                | 1.00628 | 2.2950   | 1.193                        | 1.03267 | 1.4836   | 1.167               | 1.06966 | 1.4164   |
| <u>LiCl + t-BuOH</u> |         |          | 1.374                        | 1.03702 | 1.5573   | 1.185               | 1.07070 | 1.4233   |
| 1.141                | 1.00992 | 1.7368   | 1.968                        | 1.04967 | 1.7973   | 1.229               | 1.07300 | 1.4391   |
| 1.304                | 1.01168 | 1.8619   | 2.057                        | 1.05118 | 1.8310   | 1.275               | 1.07546 | 1.4558   |
| 1.520                | 1.01386 | 2.0382   | <u>RbCl + t-BuOH</u>         |         |          | 1.651               | 1.09419 | 1.5909   |
| 1.575                | 1.01437 | 2.0829   | 1.258                        | 1.07923 | 1.4745   | 1.726               | 1.09781 | 1.6193   |
| 2.006                | 1.01792 | 2.4451   | 1.457                        | 1.08972 | 1.5484   | 1.748               | 1.09883 | 1.6269   |
| <u>NaCl + t-BuOH</u> |         |          | 1.504                        | 1.09225 | 1.5653   | 1.798               | 1.10109 | 1.6438   |
| 0.855                | 1.01936 | 1.4585   | 1.871                        | 1.11029 | 1.7000   | 1.830               | 1.10239 | 1.6518   |
| 0.984                | 1.02230 | 1.5342   | 2.037                        | 1.11766 | 1.7568   | 1.851               | 1.10344 | 1.6617   |
| 1.158                | 1.02610 | 1.6390   | 2.235                        | 1.12568 | 1.8235   | 1.936               | 1.10693 | 1.6865   |
| 1.186                | 1.02656 | 1.6567   | <u>CsCl + t-BuOH</u>         |         |          | 2.054               | 1.11177 | 1.7238   |
| 1.201                | 1.02700 | 1.6663   | 1.027                        | 1.10207 | 1.3655   | 2.249               | 1.11983 | 1.7897   |
| 1.225                | 1.02741 | 1.6814   | 1.210                        | 1.11771 | 1.4307   | 2.423               | 1.12627 | 1.8436   |
| 1.267                | 1.02832 | 1.7076   | 1.273                        | 1.12301 | 1.4591   | 2.520               | 1.12959 | 1.8769   |
| 1.541                | 1.03396 | 1.8832   | 1.322                        | 1.12717 | 1.4712   |                     |         |          |
| 1.593                | 1.03492 | 1.9187   | 1.727                        | 1.15922 | 1.6159   |                     |         |          |
|                      |         |          | 2.169                        | 1.18962 | 1.7593   |                     |         |          |





| m                           | $\rho$  | $\eta_r$ | m                          | $\rho$  | $\eta_r$ |
|-----------------------------|---------|----------|----------------------------|---------|----------|
| <u>NaBr + <i>t</i>-BuOH</u> |         |          | <u>NaI + <i>t</i>-BuOH</u> |         |          |
| 1.088                       | 1.06051 | 1.5339   | 1.148                      | 1.09778 | 1.4912   |
| 1.257                       | 1.06910 | 1.6265   | 1.321                      | 1.11070 | 1.5698   |
| 1.687                       | 1.08936 | 1.8607   | 1.556                      | 1.12740 | 1.6767   |
| 1.868                       | 1.09717 | 1.9613   | 1.715                      | 1.13803 | 1.7479   |
| 1.973                       | 1.10151 | 2.0183   | 1.931                      | 1.15192 | 1.8448   |
| 2.092                       | 1.10601 | 2.0838   | 2.210                      | 1.16859 | 1.9676   |
| 2.146                       | 1.10810 | 2.1187   | 2.545                      | 1.18688 | 2.1150   |
| 2.271                       | 1.11259 | 2.1870   |                            |         |          |
| 2.411                       | 1.11740 | 2.2650   |                            |         |          |





## C O N C L U S I O N

Les résultats acquis dans la première partie de notre travail concernant les coefficients B de viscosité des halogénures alcalins dans les mélanges eau-alcool *tert*-butylique, joints aux résultats d'autres auteurs, nous ont permis de conclure que l'addition des premières quantités d'alcool à l'eau apporte peu de changements à la structure du milieu. Cette dernière est modifiée de façon continue au fur et à mesure que la concentration en alcool augmente jusqu'à une composition singulière, comprise entre vingt et vingt-cinq pour cent en poids, pour laquelle on peut supposer qu'il existe un maximum de structure du milieu. Au delà de cette composition, nous avons pu constater des discontinuités de deuxième espèce dont la plus remarquable en ce qui concerne les grandeurs de transfert est le brusque changement du sens de variation des coefficients B en fonction de l'entropie. Ceci nous laisse supposer que la structure du milieu commence alors à se différencier nettement de celle de l'eau, et permet ainsi de délimiter la zone dite "riche en eau" d'autres zones intermédiaires entre les deux constituants du mélange.

A l'intérieur de ces zones, nous avons montré que la contribution du soluté à l'enthalpie libre d'activation du flot visqueux était proportionnelle à l'entropie de solvation, faisant apparaître ainsi l'existence d'une relation linéaire entre une grandeur caractérisant un phénomène de transport et une grandeur thermodynamique caractéristique de l'état fondamental.



Un autre résultat intéressant a été mis en évidence dans le cas des électrolytes 1-1 sans que nous ayions pu donner toutefois d'explication quantitative. Il s'agit de l'invariance du rapport entre le coefficient  $B$  de l'électrolyte et son volume molaire standard corrigé du volume des ions "nus". Ce rapport est en effet indépendant de la composition du mélange eau-alcool *tert*-butylique considéré; les autres résultats de la littérature dont nous disposons montrent que cette invariance semble conservée dans d'autres solvants.

Quant au nouveau formalisme proposé dans la seconde partie de ce travail, soulignons qu'il ne préjuge pas de la structure du milieu envisagé. Cette caractéristique semble devoir autoriser son utilisation pour des mélanges de types très variés. Par ailleurs, nous devons faire remarquer qu'une théorie de la viscosité s'appuyant sur un tel modèle et permettant éventuellement de calculer les coefficients proposés reste à établir.

Dans la mesure où les coefficients d'interaction par paires sont connus, on peut calculer la viscosité des mélanges binaires et ternaires avec une assez bonne précision jusqu'à des concentrations deux fois molaires environ. La connaissance des coefficients d'interaction par triplets permettra d'améliorer de façon appréciable la précision dans ce domaine. La voie d'accès à leur détermination quoique non exposée au cours de ce travail y est tracée de façon implicite.

Rappelons que nous avons montré dans le cas particulier d'un mélange de deux nonélectrolytes dans l'eau que le coefficient de viscosité d'interaction par paires soluté 1 - soluté 2 était toujours le même quelle que soit la proportion en constituant 1 ou 2 dans le mélange. Ce résultat a servi d'hypothèse de départ et a été étendu aux interactions électrolytes nonélectrolytes. Par la suite,



afin d'étayer notre thèse, il faudra vérifier cette proposition dans des cas expérimentaux plus nombreux.

Il semble néanmoins que ce formalisme puisse apporter un intérêt un peu nouveau à l'étude de la viscosité d'excès des solutions, contribuant ainsi comme nous l'espérons à une meilleure compréhension des interactions soluté-solvant et soluté-soluté.



## B I B L I O G R A P H I E

- (<sup>1</sup>) G.JONES et M.DOLE,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2950, (1929).
- (<sup>2</sup>) P.DEBYE et E.HÜCKEL,  
*Physik. Z.*, 24, 185, (1923).
- (<sup>3</sup>) H.FALKENHAGEN et E.L.VERNON,  
*Physik. Z.*, 33, 140, (1932).
- (<sup>4</sup>) J.E.DESNOYERS, G.PERRON, J.P.MOREL et L.AVEDIKIAN,  
dans "*Chemistry and Physics of Aqueous Gas Solutions*",  
p.172, Edité par W.A.ADAMS, *Electrochemical Society*,  
Princeton, N.J., (1975).
- (<sup>5</sup>) H.EYRING,  
*J. Chem. Phys.*, 4, 283, (1936).
- (<sup>6</sup>) W.C.RÖNTGEN,  
*Ann. Phys.*, 45, 91, (1892).
- (<sup>7</sup>) J.D.BERNAL et R.H.FOWLER,  
*J. Chem. Phys.*, 1, 515, (1933).
- (<sup>8</sup>) H.S.FRANK et Y.WEN,  
*Disc. Faraday Soc.*, 24, 133, (1957).
- (<sup>9</sup>) G.NEMETHY et H.A.SCHERAGA,  
*J. Chem. Phys.*, 36, 3401, (1962).
- (<sup>10</sup>) J.A.POPLE,  
*Proc. Roy. Soc.*, A 205, 163, (1951).
- (<sup>11</sup>) A.RAHMAN et F.H.STILLINGER,  
*Phys. Rev.*, A 10, 368 (1974).
- (<sup>12</sup>) R.W.GURNEY,  
dans "*Ionic Processes in Solution*", Mc GRAW-HILL BOOK Co,  
New-York, (1954).
- (<sup>13</sup>) E.R.NIGHTINGALE,Jr.,  
dans "*Chemical Physics of Ionic Solutions*", Edité par  
B.E.CONWAY et R.G.BARRADAS, John Wiley and Sons, Inc.,  
New-York, (1966).
- (<sup>14</sup>) O.Y.SAMOÏLOV,  
*Disc. Faraday Soc.*, 24, 141, (1957).





- (<sup>15</sup>) J.L.KAVANAU,  
dans "Water and Solute-Water Interactions", Edité par  
HOLDEN-DAY, INC. San Francisco, (1964).
- (<sup>16</sup>) T.ERDEY-GRÚZ,  
dans "Transport Phenomena in Aqueous Solutions",  
Edité par ADAM HILGER, Londres, (1974).
- (<sup>17</sup>) A.M.AZZAM,  
*Z. Electrochem.*, 58, 889, (1954).
- (<sup>18</sup>) A.D.BUCKINGHAM,  
*Disc. Faraday Soc.*, 24, 151, (1957).
- (<sup>19</sup>) F.VASLOW,  
*J. Phys. Chem.*, 67, 2773, (1963).
- (<sup>20</sup>) G.NEMETHY et H.A.SCHERAGA,  
*J. Phys. Chem.*, 36, 3401, (1962).
- (<sup>21</sup>) E.M.ARNETT et D.R. Mc KELVEY  
*J.Am.Chem.Soc.*, 87, 1393, (1965).
- (<sup>22</sup>) E.K.BAUNGARTNER et G.ATKINSON,  
*J. Phys. Chem.*, 75, 2336, (1971).
- (<sup>23</sup>) K.TAMURA, M.MAEKAWA et T.YASUNAGA,  
*J. Chem. Phys.*, 81, 22, 2122, (1977).
- (<sup>24</sup>) G.C.KRESHECK et H.A.SCHERAGA,  
*J. Phys. Chem.*, 69, 1704, (1965).
- (<sup>25</sup>) J.A.RUPLEY,  
*J. Phys. Chem.*, 68, 2002, (1964).
- (<sup>26</sup>) H.S.FRANK et F.FRANKS,  
*J. Chem. Phys.*, 48, 4746, (1968).
- (<sup>27</sup>) M.ABDU-HAMDIYYAH,  
*J. Phys. Chem.*, 69, 2720, (1965).
- (<sup>28</sup>) J.JUILLARD, J.P.MOREL et L.AVEDIKIAN,  
*J. de Chim. Phys.* n° 5, 787, (1972).
- (<sup>29</sup>) L.AVEDIKIAN, J.JUILLARD, J.P.MOREL et M.DUCROS,  
*Thermochimica Acta*, 6, 283, (1973).
- (<sup>30</sup>) J.P.MOREL, J.FAUVE, L.AVEDIKIAN et J.JUILLARD,  
*J. of Sol Chem.*, 3, n° 5, 403, (1974).
- (<sup>31</sup>) Y.POINTUD, J.JUILLARD, J.P.MOREL et L.AVEDIKIAN,  
*Electrochimica Acta*, 19, 229, (1974).



- (<sup>32</sup>) Y.POINTUD, J.JUILLARD, L.AVEDIKIAN, J.P.MOREL et M.DUCROS,  
*Thermochimica Acta*, 8, 423, (1974).
- (<sup>33</sup>) N.DOLLET et J.JUILLARD,  
*J. of Sol. Chem.*, 5, n° 2, 77, (1976).
- (<sup>34</sup>) Y.POINTUD, J.P.MOREL et J.JUILLARD,  
*J. of Phys. Chem.*, 80, n° 21, 2381, (1976).
- (<sup>35</sup>) N.DOLLET, L.AVEDIKIAN et J.JUILLARD,  
*Can. J. of Chem.*, 55, n° 22, 3866, (1977).
- (<sup>36</sup>) Y.POINTUD et J.JUILLARD,  
*J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 1, 73, 1907, (1977).
- (<sup>37</sup>) L.AVEDIKIAN, G.PERRON et J.E.DESNOYERS,  
*J. of Sol. Chem.*, 4, n° 4, 331, (1975).
- (<sup>38</sup>) O.REDLICH et D.M.MEYER,  
*Chem. Rev.*, 64, 221, (1964).
- (<sup>39</sup>) F.J.MILLERO,  
dans "Water and Aqueous Solutions", p. 519,  
Edité par R.A.JORNE, Wiley-Interscience, New-York.
- (<sup>40</sup>) J.L.FORTIER et J.E.DESNOYERS,  
*J. of Sol. Chem.*, 5, n° 4, 297 (1976).
- (<sup>41</sup>) G.BRUHAT,  
dans "Cours de Physique Générale : Mécanique",  
6° Ed. Masson, Paris, (1961).
- (<sup>42</sup>) I.H.SHAMES,  
dans "Mechanics of Fluids", p. 95, Mc GRAW-HILL Book  
Company Inc., New-York, (1962).
- (<sup>43</sup>) H.BOUASSE,  
dans "Hydrodynamique Générale", Bibliothèque Scientifique  
de l'Ingénieur et du Physicien, Libr. DELAGRAVE, Paris, 1928
- (<sup>44</sup>) H.BOUASSE,  
dans "Elasticité", Bibliothèque Scientifique de l'Ingé-  
nieur et du Physicien, Librairie DELAGRAVE, Paris,
- (<sup>45</sup>) N.CURLE et H.J.DAVIES,  
dans "Modern Fluid Dynamics", vol. 1, D.VAN NOSTRAND  
Company LTD, London, (1968).
- (<sup>46</sup>) L.UBBELOHDE,  
*J. Inst. Petrol.*, 19, 376, (1933).  
L.UBBELOHDE,  
*ibid.*, 22, 37, (1936).



- (<sup>47</sup>) D.C.BOGUE,  
*Ind. Eng. Chem.*, 51, 875, (1959).
- (<sup>48</sup>) G.JONES et E.FERREL,  
*J. Chem. Soc.*, 325, (1939).
- (<sup>49</sup>) G.BARR,  
dans "*A Monograph of Viscometry*", Oxford University Press, Londres, (1931).
- (<sup>50</sup>) J.L.M.POISEUILLE,  
*Mém. Savants Etrangers*, 7, 105, (1841).  
*ibid* 9, 433, (1846).
- (<sup>51</sup>) S.ARRHENIUS,  
*Z. F. Phys. Chem.*, 1, 285, (1887).
- (<sup>52</sup>) E.GRUNEISEN,  
*Wiss.Abh.Phys.Techn.Reich.*, 4, 151 et 237, (1905).
- (<sup>53</sup>) M.KAMINSKY,  
*Z. Naturforsch.*, 12a, 424, (1957).
- (<sup>54</sup>) W.M.COX et J.H.WOLFENDEN,  
*Proc. Roy. Soc.*, A145, 475, (1934).
- (<sup>55</sup>) B.S.KRUMGAL'Z,  
*Zhur. Fiz. Khim.*, 47, 1691, (1973).
- (<sup>56</sup>) E.R.NIGHTINGALE Jr,  
*J. Phys. Chem.*, 63, 1381, (1959).
- (<sup>57</sup>) G.ENGEL et H.G.HERTZ,  
*Ber. Bunsenges. Physik Chem.*, 72, 808, (1968).
- (<sup>58</sup>) A.EINSTEIN,  
*Ann. Physik Lpz.*, 19, 289, (1906).
- (<sup>59</sup>) D.FU-TAI TUAN et R.M.FUOSS,  
*J. Phys. Chem.*, 67, 1343, (1963).
- (<sup>60</sup>) M.PALMA et J.P.MOREL,  
*J. Chim. Phys.*, n° 6, 645, (1976).
- (<sup>61</sup>) M.PALMA et J.P.MOREL,  
*III° Symp. Int. des Int. Spec. de KARPACZ (Pologne)*,  
n° 98, 415, (1976).
- (<sup>62</sup>) H.S.FRANK et M.W.EVANS,  
*J. Chem. Phys.*, 13, 507, (1945).
- (<sup>63</sup>) R.L.KAY, T.VITUCCIO, C.ZAWOYSKI et D.F.EVANS,  
*J. Phys. Chem.*, 70, 2336, (1966).



- (<sup>64</sup>) R.H.STOKES et R.MILLS,  
dans "Viscosity of Electrolytes and Related Properties",  
PERGAMON PRESS Ltd, (1965).
- (<sup>65</sup>) M.KAMINSKY,  
Z.Phys.Chem., 5, 154, (1955).  
12, 206, (1957).
- (<sup>66</sup>) C.T.ROBERTSON et H.J.U.TYRELL,  
J. Chem. Soc. A, 1938, (1969).
- (<sup>67</sup>) J.E.DESNOYERS, M.AREL et P.A.LEDUC,  
Can. J. Chem., 47, 547, (1969).
- (<sup>68</sup>) S.LENGYEL,  
J. Chim. Phys. Numéro Spécial (Octobre), 28, (1969).
- (<sup>69</sup>) J.E.DESNOYERS et G.PERRON,  
J. of Sol. Chem. 1, n° 3, 199, (1972).
- (<sup>70</sup>) M.BORN et H.S.GREEN,  
Proc. Roy. Soc. (London) A 188, 10, (1948).  
ibid A 190, 455, (1947).
- (<sup>71</sup>) J.G.KIRKWOOD,  
J. Chem. Phys., 14, 347, (1946).
- (<sup>72</sup>) S.GLASSTONE, K.J.LAIDLER et H.EYRING,  
dans "The Theory of Rate Processes" Mc GRAW-HILL Book  
Company, Inc., New-York (1941).
- (<sup>73</sup>) D.FEAKINS, D.J.FREEMANTLE et K.G.LAWRENCE,  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 70, (1974).
- (<sup>74</sup>) E.R.NIGHTINGALE Jr et R.F.BENCK,  
J. Phys. Chem., 63, 1777, (1959).
- (<sup>75</sup>) J.I.PADOVA,  
dans "Modern Aspects of Electrochemistry" Vol. 7,  
Edité par B.E.CONWAY et J.OM BOCKRIS ,Butterworths, Londres,  
(1972)
- (<sup>76</sup>) D.FEAKINS, D.J.FREEMANTLE et K.G.LAWRENCE,  
J. Chem. Soc. Chem. Com., 970, (1968).
- (<sup>77</sup>) F.FRANKS et D.J.G.IVES,  
Quart. Rev., 20, 1, (1966).
- (<sup>78</sup>) R.H.STOKES,  
dans "The Structure of Electrolyte Solutions", Ed.J.HAMER  
John Willey and Sons, New-York, (1959).
- (<sup>79</sup>) J.M. Mc DOWALL et C.A.VINCENT,  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 70, 1862, (1974).





- (<sup>80</sup>) J.M. Mc DOWALL, N.MARTINUS et C.A.VINCENT,  
*J. Chem. Soc.-Faraday Trans. 1*, 72, 654, (1976).
- (<sup>81</sup>) K.CRICKARD et J.F.SKINNER,  
*J. Phys. Chem.*, 73, 2060, (1969).
- (<sup>82</sup>) S.TANIEWSKA-OSINSKA et J.WOZNICKA,  
*J. Sol. Chem.* 5, n° 3, 199, (1976).
- (<sup>83</sup>) S.TANIEWSKA-OSINSKA et P.CHADZYNSKI,  
*Acta Univ. Lodziensis II*, n° 6, 37, (1976).
- (<sup>84</sup>) L.WERBLAN, A.ROTOWSKA et S.MINC,  
*Electrochimica Acta*, 16, 41, (1971).
- (<sup>85</sup>) Y.H.DICKO et J.MOLENAT,  
*J. de Chim. Phys.*, n° 75, 174, (1978).
- (<sup>86</sup>) J.C.LAFANECHERE,  
*Thèse 3ème Cycle, Univ. Clermont II, Juin 1969.*
- (<sup>87</sup>) G.DELESALLE, P.DEVRINE et J.HEUBEL,  
*Compte Rend.*, 276 C, 1464, (1968).
- (<sup>88</sup>) G.A.VIDULICH, J.R.ANDRADE, P.P.BLANCHETTE, T.J.GILLIGAN,  
*J. Phys. Chem.*, 73, n° 5, 1621, (1969).
- (<sup>89</sup>) D.FEAKINS et K.G.LAWRENCE,  
*J. Chem. Soc. A*, 212, (1966).
- (<sup>90</sup>) G.R.HOOD et L.P.HOMLFELDER,  
*J. Phys. Chem.*, 38, 979, (1934).
- (<sup>91</sup>) T.B.HOOVER,  
*J. Phys. Chem.*, 68, 876, (1964).
- (<sup>92</sup>) B.DAS, K.SINGH et P.K.DAS,  
*J. Ind. Chem. Soc.*, 49, n° 6, 561, (1972).
- (<sup>93</sup>) N.P.YAO et D.N.BENNION,  
*J. Phys. Chem.*, 75, 1727, (1971).
- (<sup>94</sup>) A.SACCO, G.PETRELLA et M.CASTAGNOLO,  
*J. Phys. Chem.*, 80, n° 7, 749, (1976).
- (<sup>95</sup>) A.SACCO, G.PETRELLA, M.DELLA MONICA et M.CASTAGNOLO,  
*J. Chem. Soc.-Faraday Trans. 1*, 73, 1936, (1977).
- (<sup>96</sup>) J.M.GORDON, N.MARTINUS et C.A.VINCENT,  
*J. Chem. Soc. Chem. Com.* 2, 56, (1978).
- (<sup>97</sup>) D.FEAKINS,  
dans "*Physico-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents*"  
p. 71, Edité par FRANKS, HEINEMANN - Londres, (1967).



- (<sup>98</sup>) D.FEAKINS et P.J.VOICE,  
*J. Chem. Soc.-Farad., Trans. I*, 1390, (1972).
- (<sup>99</sup>) G.ÅKERLÖF,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2353, (1930).
- (<sup>100</sup>) C.M.SLANSKY,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2430, (1940).
- (<sup>101</sup>) A.DAGDAR et M.R.TAMERIAN,  
*J. Chem. Thermodynamics*, 9, 711, (1977).
- (<sup>102</sup>) J.E.DESNOYERS et C.JOLICOEUR,  
dans "*Modern Aspects of Electrochemistry*", n° 5, Edité  
par J.OM.BOCKRIS et B.E.CONWAY, Butterworths, London, (1969).
- (<sup>103</sup>) M.PALMA et J.P.MOREL,  
*Can.J. of Chem.*, 55, 1521, (1977).
- (<sup>104</sup>) B.E.CONWAY, R.E.VERALL et J.E.DESNOYERS,  
*Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 230, 157, (1965).
- (<sup>105</sup>) L.PAULING,  
dans "*The Nature of the Chemical Bond*",  
CORNELL UNIVERSITY PRESS, N.Y., (1960).
- (<sup>106</sup>) V.M.GOLDSCHMIDT,  
*SKRIFTER NORSKE VIDENSKAPS-AKAD OSLO, Math.Nat* K21, (1926).
- (<sup>107</sup>) B.S.GOURARY et F.J.ADRIAN,  
*Solid State Phys.*, 1 k, 127, (1960).
- (<sup>108</sup>) T.C.WADDINGTON,  
*Trans. Faraday Soc.*, 62, 482, (1966).
- (<sup>109</sup>) R.ZANA et E.YEAGER,  
*J. of Phys. Chem.*, 71, n° 3, 521, (1967).
- (<sup>110</sup>) L.AVEDIKIAN, G.PERRON et J.E.DESNOYERS,  
*J. Sol. Chem.*, 4, 331, (1975).
- (<sup>111</sup>) F.KAWAIZUMI et R.ZANA,  
*J. of Phys. Chem.*, 78, n° 6, 627, (1974).
- (<sup>112</sup>) J.EINFELDT et E.GERDES,  
*Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 246, 221, (1971).
- (<sup>113</sup>) G.JONES et H.J.FORNWALT,  
*J. Amer.Chem.Soc.*, 57, 2041, (1935).
- (<sup>114</sup>) P.BRUNO et M.DELLA MONICA,  
*J. of Phys. Chem.*, 76, n° 21, (1972).



- (<sup>115</sup>) J.E.DESNOYERS, G.PERRON, L.AVEDIKIAN et J.P.MOREL,  
*J. of Sol. Chem.* 5, n° 9, 631, (1976).
- (<sup>116</sup>) N.E.HILL,  
*Proc. Phys. Soc.*, 67 B, 149, (1954).
- (<sup>117</sup>) E.N.ANDRADE,  
*Phil. Mag.*, 17, 497, (1934).
- (<sup>118</sup>) M.TAMURA et M.KURATA,  
*Bull. Chem. Soc. Japan*, 25, 32, (1952).
- (<sup>119</sup>) D.E.GOLDSACK et R.A.FRANCHETTO,  
*Electrochimica Acta*, 22, 1287, (1977).
- (<sup>120</sup>) G.PERRON, D.JOLY, J.E.DESNOYERS, L.AVEDIKIAN et  
J.P.MOREL,  
*Can. J. Chem.*, 56, n° 4, 552, (1978).
- (<sup>121</sup>) Z.PRIEL, M.SASSON et A.SILBERBERG,  
*Scientific Instrument*, 44, 12, (1973).
- (<sup>122</sup>) K.TAKAIZUMI et T.WAKABAYASHI,  
*Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, n° 8, 2194, (1976).
- (<sup>123</sup>) N.MARTINUS, C.D.SINCLAIR et C.A.VINCENT,  
*Electrochimica Acta*, 22, 1183, (1977).
- (<sup>124</sup>) W.D.KRAEFT et J.EINFELD,  
*Z. Phys. Chem.*, (Leipzig), 237, 267, (1961).







